

FLUORESCENT SUBSTANCE, FLUORESCENT SUBSTANCE COMPOSITION, LATENT IMAGE-FORMING MEMBER AND OPTICALLY READING DEVICE

Patent Number: JP8151545

Publication date: 1996-06-11

Inventor(s): OSHIMA TOSHIO; NABESHIMA TOMIO; KAMOTO TAKANORI; YAMADA YUKINORI;
KODERA YUJI

Applicant(s):: HITACHI MAXELL LTD

Requested

Patent: ☐ JP8151545

Application

Number: JP19950061537 19950227

Priority Number

(s):

IPC C09D11/00 ; C09D11/02 ; C09K11/08 ; C09K11/62 ; C09K11/62 ; C09K11/64 ;
Classification: C09K11/78 ; C09K11/78 ; C09K11/80 ; C09K11/80 ; C09K11/81 ; G11B7/00

EC

Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide the fluorescent substance emitting light having a different wavelength from that of an irradiated excitation light, having an average ultrafine particle size, large in emission output, high in reliability excellent in durability, etc., and useful for optically reading devices, etc.

CONSTITUTION: This fluorescent substance emits light having a different wavelength from that of irradiated excitation light and has an average particle size which is a smaller ultrafine particulate size than the maximum strength wavelength of fluorescent light emitted from the fluorescent substance or a smaller ultrafine particulate size than the maximum strength wavelength of the excitation light, preferably $<0.8\mu\text{m}$. The fluorescent substance preferably comprises an oxygen-containing acid salt compound having a formula: $\text{Ln}_x\text{A}_{1-x}\text{PO}_4$ (Ln is at least one kind element selected from Nd, Yb and Er; A is at least one kind element selected from Y, La, Gd, Bi, Ce, Lu, In, and Tb; x is a number of 0.01-0.99), etc. The fluorescent substance composition comprises the fluorescent substance, a solvent and a binder permitting the penetration of the excitation light and the fluorescent light.

RECEIVED
NOV - 5 2001
JTC 2800 MAIL ROOM

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-151545

(43) 公開日 平成8年(1996)6月11日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	PSZ			
11/02	PTE			
C 0 9 K 11/08		B 9280-4H		
11/62	CPJ			
	CPN			

審査請求 未請求 請求項の数119 F D (全 68 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-61537
(22) 出願日	平成7年(1995)2月27日
(31) 優先権主張番号	特願平6-172716
(32) 優先日	平6(1994)7月25日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)
(31) 優先権主張番号	特願平6-199657
(32) 優先日	平6(1994)8月24日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)
(31) 優先権主張番号	特願平6-246986
(32) 優先日	平6(1994)9月14日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

(71) 出願人	000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(72) 発明者	大嶋 敏夫 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ クセル株式会社内
(72) 発明者	鍋島 富雄 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ クセル株式会社内
(72) 発明者	加本 貴則 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ クセル株式会社内
(74) 代理人	弁理士 武 順次郎

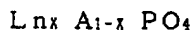
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体、蛍光体組成物、潜像形成部材ならびに光学読取装置

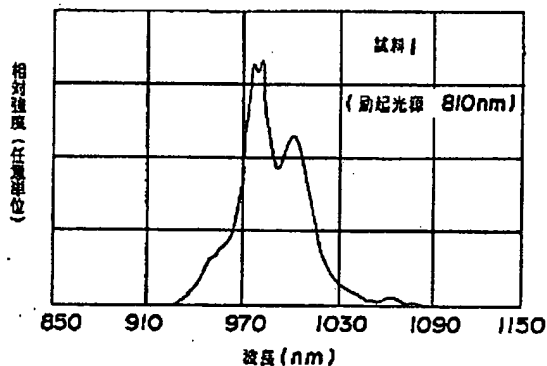
(57) 【要約】

【目的】 新規な蛍光体を提供する。

【構成】 一般式



式中LnはNd, Yb, Erのグループから選択された少なくとも1種の元素、AはY, La, Gd, Bi, Ce, Lu, In, Tbのグループから選択された少なくとも1種の元素、Xは0.01~0.99の範囲の数値。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 照射した励起光に対し、異なる波長の光を発する蛍光体において、その蛍光体の平均粒子サイズが該蛍光体から発する蛍光の最高強度波長より小さい極微粒子状であることを特徴とする蛍光体。

【請求項2】 照射した励起光に対し、異なる波長の光を発する蛍光体において、その蛍光体の平均粒子サイズが前記励起光の最高強度波長より小さい極微粒子状であることを特徴とする蛍光体。

【請求項3】 請求項1または2記載において、前記蛍光体の平均粒子サイズが0.8 μ m未満であることを特徴とする蛍光体。

【請求項4】 請求項1ないし3記載のいずれかにおいて、前記蛍光体が光学活性元素として少なくともNdを含む有機金属化合物であることを特徴とする蛍光体。

【請求項5】 請求項4記載において、前記有機金属化合物中の有機物がカルボン酸類、ケトン類、エーテル類、アミン類のグループから選択された少なくとも1種の有機物であることを特徴とする蛍光体。

【請求項6】 請求項4記載において、前記有機金属化合物が桂皮酸ネオジム、桂皮酸ネオジム・イッテルビウム複合塩、安息酸ネオジム・イッテルビウム複合塩、ナフトエ酸ネオジム、ナフトエ酸ネオジム・イッテルビウム複合塩のグループから選択された少なくとも1種の有機物であることを特徴とする蛍光体。

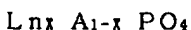
【請求項7】 請求項4記載において、前記蛍光体がNdとYbを含み、NdとYbの含有モル分率が9:1~5:5の範囲に規制されていることを特徴とする蛍光体。

【請求項8】 光学活性元素としてNd, Yb, Erのいずれか1種以上の元素を含む含酸素酸塩化合物からなることを特徴とする蛍光体。

【請求項9】 請求項8記載において、前記含酸素酸塩化合物がリン酸塩化合物であることを特徴とする蛍光体。

【請求項10】 請求項9記載において、前記リン酸塩化合物が下記の一般式(1)を有する化合物であることを特徴とする蛍光体。

一般式(1)



式中LnはNd, Yb, Erのグループから選択された少なくとも1種の元素、

AはY, La, Gd, Bi, Ce, Lu, In, Tbのグループから選択された少なくとも1種の元素、

Xは0.01~0.99の範囲の数値。

【請求項11】 請求項9記載において、前記リン酸塩化合物が下記の一般式(2)を有する化合物であることを特徴とする蛍光体。

一般式(2)



式中DはLi, Na, K, Rb, Csのグループから選択された少なくとも1種の元素、

EはY, La, Gd, Bi, Ce, Lu, In, Tbのグループから選択された少なくとも1種の元素、

LnはNd, Yb, Erのグループから選択された少なくとも1種の元素、

Xは0.01~0.99の範囲の数値、

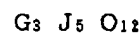
Yは1~5の範囲の数値、

Zは4~14の範囲の数値。

10 【請求項12】 光学活性元素としてFeとErを有し、その光学活性元素の他にSc, Ga, Al, In, Y, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素を含有していることを特徴とする蛍光体。

【請求項13】 請求項12記載において、前記蛍光体が下記の一般式(3)を有する化合物であることを特徴とする蛍光体。

一般式(3)



20 式中GはY, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Erからなり、

JはSc, Ga, Al, Inのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Feからなる。

【請求項14】 請求項12記載において、前記蛍光体が下記の一般式(4)を有する化合物であることを特徴とする蛍光体。

一般式(4)

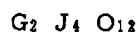


30 式中GはY, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Erからなり、

JはSc, Ga, Al, Inのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Feからなる。

【請求項15】 請求項12記載において、前記蛍光体が下記の一般式(5)を有する化合物であることを特徴とする蛍光体。

一般式(5)



40 式中GはY, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Erからなり、

JはSc, Ga, Al, Inのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Feからなる。

【請求項16】 光学活性元素としてYbを有し、その光学活性元素の他にSc, Ga, Al, In, Y, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素を含有していることを特徴とする蛍光体。

50 【請求項17】 請求項16記載において、前記蛍光体

が下記の一般式(6)を有する化合物であることを特徴とする蛍光体。

一般式(6)

$L_3 M_5 O_{12}$

式中LはY, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Ybからなり、

MはSc, Ga, Al, Inのグループから選択された少なくとも1種の元素からなる。

【請求項18】 請求項16記載において、前記蛍光体が下記の一般式(7)を有する化合物であることを特徴とする蛍光体。

一般式(7)

LMO_3

式中LはY, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Ybからなり、

MはSc, Ga, Al, Inのグループから選択された少なくとも1種の元素からなる。

【請求項19】 請求項16記載において、前記蛍光体が下記の一般式(8)を有する化合物であることを特徴とする蛍光体。

一般式(8)

$L_2 M_4 O_{12}$

式中LはY, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Ybからなり、

MはSc, Ga, Al, Inのグループから選択された少なくとも1種の元素からなる。

【請求項20】 請求項16記載において、前記蛍光体が $Yb_x Y_{1-x} Al_5 O_{12}$ からなり、式中のXの値が0.05~0.7の範囲に規制されていることを特徴とする蛍光体。

【請求項21】 請求項1ないし20のいずれかの記載において、前記励起を開始してから発光強度が最高発光強度の90%に到達するまでの立ち上がり時間が200 μ sec以内であることを特徴とする蛍光体。

【請求項22】 請求項1ないし21のいずれかの記載において、前記励起光の照射を停止して残光の発光強度が最高発光強度の80%減衰するまでの時間が200 μ sec以内であることを特徴とする蛍光体。

【請求項23】 赤外線に対して吸収特性を有する有機物を担持させたNb, Yb, Erのグループから選択された1種以上の希土類含有有機物からなることを特徴とする蛍光体。

【請求項24】 請求項23記載において、波長が700~1000nmの範囲の光に対して吸収特性を有する有機物を担持させたNb, Yb, Erのグループから選択された1種以上の希土類含有芳香族カルボン酸塩からなることを特徴とする蛍光体。

【請求項25】 請求項23記載において、前記有機物がポリメチン系、アントラキノン系、ジチオール金属系、フタロシアニン系、インドフェノール系、アゾ系色素のグループから選択された1種以上の有機物を担持させたことを特徴とする蛍光体。

【請求項26】 光学活性元素として少なくともNbまたはYbを有し、その光学活性元素の他にMoまたはWの少なくとも1種の酸化物と、アルカリ土類金属とを含有していることを特徴とする蛍光体。

【請求項27】 請求項26記載において、前記蛍光体の平均粒子サイズが1 μ m以下であることを特徴とする蛍光体。

【請求項28】 請求項26記載において、励起光の照射を停止して残光の発光強度が最高発光強度の10%になるまでの時間が500 μ sec以内であり、1 msec周期以下のパルス光励起で発光を識別するシステムに用いられることを特徴とする蛍光体。

【請求項29】 請求項26記載において、励起光の照射を停止して残光の発光強度が最高発光強度の10%になるまでの時間が500 μ sec以内であり、0.5 m/sec以上の走行下で発光を識別するシステムに用いられることを特徴とする蛍光体。

【請求項30】 請求項26記載において、水に500時間浸漬した後に取り出して乾燥したときの回収率が95重量%以上であることを特徴とする蛍光体。

【請求項31】 請求項26記載において、MoまたはWの少なくとも1種の酸化物に対する光学活性元素の原子比率sが、 $0 < s \leq 2$ であることを特徴とする蛍光体。

【請求項32】 請求項26記載において、MoまたはWの少なくとも1種の酸化物に対するアルカリ土類金属の原子比率tが、 $0 < t \leq 3$ であることを特徴とする蛍光体。

【請求項33】 請求項26記載において、前記蛍光体が下記の一般式(9)を有する化合物であることを特徴とする蛍光体。

一般式(9)

$(Nd_{1-x} Yb_x)_y Q_z (RO_4)$

式中QはCa, Mg, Sr, Baのグループから選択された少なくとも1種の元素、

RはMo, Wのグループから選択された少なくとも1種の元素、

Xは0~1の範囲の数値、

Yは0を超え1未満の数値、

Zは0を超え1以下の数値。

【請求項34】 請求項26記載において、前記蛍光体が下記の一般式(10)を有する化合物であることを特徴とする蛍光体。

一般式(10)

$(Nd_{1-x} Yb_x)_{2Y} Q_{8-3Y} (RO_4)_8$

5

式中QはCa, Mg, Sr, Baのグループから選択された少なくとも1種の元素、

RはMo, Wのグループから選択された少なくとも1種の元素、

Xは0~1の範囲の数値、

Yは0を超え8/3の範囲の数値。

【請求項35】 請求項26記載において、前記一般式(10)中のXが0.02~0.6の範囲の数値で、かつYが1/3~5/3の範囲の数値であることを特徴とする蛍光体。

【請求項36】 請求項26記載において、前記アルカリ土類金属がCaであることを特徴とする蛍光体。

【請求項37】 $T_2RO_4 \cdot nH_2O$ (ただし式中TはLi, Na, Kのグループから選択された少なくとも1種の元素、RはMo, Wのグループから選択された少なくとも1種の元素、nは0以上の数値)で示される塩を含むフラックス材料に、NdまたはYbの少なくとも1種の光学活性元素と、MoまたはWの少なくとも1種の酸化物と、アルカリ土類金属とを入れて焼成した後、前記フラックス材料を溶剤で溶解して除去することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項38】 請求項37記載において、前記フラックス材料のTがNaであることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項39】 請求項37記載において、前記フラックス材料のRがMoであることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項40】 請求項37記載において、前記フラックス材料の蛍光体材料に対する混合モル比を1~10の範囲に規制したことを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項41】 照射した励起光に対して異なる波長の蛍光を発生し、かつその平均粒子サイズが前記励起光の最高強度波長より小さい極微粒子状の蛍光体と、前記励起光ならびに蛍光に対して透過性を有するバインダと、

溶剤とを含有したことを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項42】 照射した励起光に対して異なる波長の蛍光を発生し、かつその平均粒子サイズが前記励起光の最高強度波長より小さい極微粒子状の蛍光体と、前記励起光ならびに蛍光に対して透過性を有するバインダと、

溶剤とを含有したことを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項43】 請求項41または42記載において、前記蛍光体組成物がインクジェットプリンタ用インクであることを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項44】 請求項41ないし43のいずれかの記載において、前記蛍光体が有機金属化合物から構成されていることを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項45】 請求項44記載において、前記有機金属化合物中の有機物がカルボン酸類、ケトン類、エーテ

6

ル類、アミン類のグループから選択された少なくとも1種の有機物であることを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項46】 請求項44記載において、前記有機金属化合物が桂皮酸ネオジム、桂皮酸ネオジム・イッテルビウム複合塩、安息酸ネオジム・イッテルビウム複合塩、ナフトエ酸ネオジム、ナフトエ酸ネオジム・イッテルビウム複合塩のグループから選択された少なくとも1種の有機物であることを特徴とする蛍光体組成物。

10 【請求項47】 請求項44記載において、前記蛍光体がNdとYbを含み、NdとYbの含有モル分率が9:1~5:5の範囲に規制されていることを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項48】 請求項41ないし47のいずれかの記載において、前記蛍光体の密度 ρ_1 と前記バインダの密度 ρ_2 とが、 $\rho_1/\rho_2 \leq 1.8$ の関係にあることを特徴とする蛍光体組成物。

20 【請求項49】 請求項41ないし47のいずれかの記載において、前記蛍光体組成物の粘度が2~25 cpsの範囲に規制されていることを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項50】 請求項41ないし47のいずれかの記載において、前記蛍光体組成物の表面張力が23~40 dyne/cmの範囲に規制されていることを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項51】 請求項41ないし47のいずれかの記載において、前記蛍光体組成物の比抵抗が2000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲に規制されていることを特徴とする蛍光体組成物。

30 【請求項52】 請求項41ないし47のいずれかの記載において、前記蛍光体組成物のpHが4.5~10の範囲に規制されていることを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項53】 請求項40ないし47のいずれかの記載において、前記バインダが水溶性樹脂であることを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項54】 請求項53記載において、前記溶剤が水ならびに水と相溶性のある易揮発性液体であることを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項55】 請求項41ないし47のいずれかの記載において、前記バインダの前記励起光ならびに蛍光に対する光透過率が80%以上であることを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項56】 請求項41ないし47のいずれかの記載において、前記バインダが非水溶性樹脂であることを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項57】 請求項41ないし47のいずれかの記載において、前記蛍光体が励起を開始してから発光強度が最高発光強度の90%に到達するまでの立ち上がり時間が200 μsec 以内であることを特徴とする蛍光体組成物。

50 【請求項58】 請求項41ないし47ならびに57の

いずれかの記載において、前記励起光の照射を停止して残光の発光強度が最高発光強度の80%減衰するまでの時間が200 μ sec以内の蛍光体を用いたことを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項59】 請求項41ないし47のいずれかの記載において、染料を添加したことを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項60】 赤外線に対して吸収特性を有する有機物を担持させたNb、Yb、Erのグループから選択された1種以上の希土類含有有機物からなる蛍光体と、有機バインダーとを含有することを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項61】 光学活性元素として少なくともNbまたはYbを有し、その光学活性元素の他にMoまたはWの少なくとも1種の酸化物とアルカリ土類金属とを含有した蛍光体と、有機バインダーとを含有することを特徴とする蛍光体組成物。

【請求項62】 光学活性元素として少なくともNbまたはYbを有し、その光学活性元素の他にMoまたはWの少なくとも1種の酸化物とアルカリ土類金属とを含有した蛍光体を有機バインダーに分散、保持させた蛍光体組成物を、テープ状基材に塗布したことを特徴とするインクリボン。

【請求項63】 照射した励起光に対して異なる波長の蛍光を発し、かつその平均粒子サイズが前記蛍光の最高強度波長より小さい極微粒子状の蛍光体を含む潜像印刷層を有していることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項64】 照射した励起光に対して異なる波長の蛍光を発し、かつその平均粒子サイズが前記励起光の最高強度波長より小さい極微粒子状の蛍光体を含む潜像印刷層を有していることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項65】 請求項63または64記載において、前記潜像印刷層がインクジェットプリントによって形成された印刷層であることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項66】 請求項63ないし65のいずれかの記載において、前記蛍光体が有機金属化合物から構成されていることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項67】 請求項66記載において、前記有機金属化合物中の有機物がカルボン酸類、ケトン類、エーテル類、アミン類のグループから選択された少なくとも1種の有機物であることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項68】 請求項67記載において、前記有機金属化合物が桂皮酸ネオジム、桂皮酸ネオジム・イッテルビウム複合塩、安息酸ネオジム・イッテルビウム複合塩、ナフトエ酸ネオジム、ナフトエ酸ネオジム・イッテルビウム複合塩のグループから選択された少なくとも1種の有機物であることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項69】 請求項66記載において、前記蛍光体がNdとYbを含み、NdとYbの含有モル分率が9:1~5:5の範囲に規制されていることを特徴とする潜

像形成部材。

【請求項70】 請求項63または64記載において、前記蛍光体がNd、Yb、Erのいずれか1種以上の元素を含む含酸素酸塩化合物からなる蛍光体であることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項71】 請求項63または64記載において、前記蛍光体が光学活性元素としてFeとErを有し、その光学活性元素の他にSc、Ga、Al、In、Y、Bi、Ce、Gd、Lu、Laのグループから選択された少なくとも1種の元素を含有していることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項72】 請求項63または64記載において、前記蛍光体が光学活性元素としてYbを有し、その光学活性元素の他にSc、Ga、Al、In、Y、Bi、Ce、Gd、Lu、Laのグループから選択された少なくとも1種の元素を含有していることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項73】 照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体粒子を含有した潜像印刷層を有する潜像形成部材において、前記印刷層中の蛍光体粒子の含有率が1重量%を超えて30重量%未満であることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項74】 請求項63または64記載において、前記潜像印刷層が5重量%以上のバインダーを含有していることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項75】 照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体粒子を含有した潜像印刷層を有する潜像形成部材において、前記印刷層の厚さが前記蛍光体粒子の粒子サイズの35倍以内であることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項76】 照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体粒子とバインダーとを含有した潜像印刷層を有する潜像形成部材において、前記バインダーの励起光ならびに蛍光に対する光透過率が80%以上であることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項77】 照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体粒子が繊維の集合体上に付着していることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項78】 請求項77記載において、前記蛍光体粒子の平均粒子サイズが前記繊維の径よりも小さいことを特徴とする潜像形成部材。

【請求項79】 請求項77記載において、前記繊維の集合体が紙であることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項80】 照射した励起光に対して異なる波長の蛍光を発する蛍光体を含む潜像印刷層の可視光吸収率が20%以下であることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項81】 請求項73ないし80のいずれかの記載において、前記蛍光体の平均粒子サイズが当該蛍光体から発する蛍光の最高強度波長より小さい極微粒子であることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項82】 請求項73ないし80のいずれかの記載において、前記蛍光体の平均粒子サイズが前記励起光の最高強度波長より小さい極微粒子であることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項83】 請求項63ないし82のいずれかの記載において、前記印刷層が配達物に設けられていることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項84】 請求項63ないし82のいずれかの記載において、前記印刷層が配達物に貼付されるラベルに設けられていることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項85】 請求項83または84記載において、前記印刷層が配達関係情報を保有していることを特徴とする潜像形成部材。

【請求項86】 請求項63ないし85のいずれかの記載において、前記励起光の照射を受けてから発光強度が最高発光強度の90%に到達するまでの立ち上がり時間が200μsec以内の蛍光体を用いたことを特徴とする潜像形成部材。

【請求項87】 請求項63ないし85のいずれかの記載において、前記励起光の照射を停止して残光の発光強度が最高発光強度の80%減衰するまでの時間が200μsec以内の蛍光体を用いたことを特徴とする潜像形成部材。

【請求項88】 蛍光体を担持した潜像形成部材に対して励起光を照射する発光素子と、前記蛍光体からの光を反射するミラーと、そのミラーによって反射された光を受光する受光素子とを備えた光学読取装置において、前記ミラーの一部に発光素子からの励起光をほとんどすべて透過する透光部を設けるとともに、そのミラーの反射率が50%を超えていることを特徴とする光学読取装置。

【請求項89】 請求項88の記載において、前記透光部がミラーのほぼ中央部に設けられ、前記発光素子からの励起光が前記潜像形成部材の表面に対してほぼ垂直に照射されることを特徴とする光学読取装置。

【請求項90】 請求項88記載において、前記透光部が励起光の光束よりも大であることを特徴とする光学読取装置。

【請求項91】 請求項88または89の記載において、前記ミラーが全反射ミラーであることを特徴とする光学読取装置。

【請求項92】 蛍光体を含んだバーコードが印刷された潜像形成部材に対して励起光を照射する発光素子と、前記蛍光体からの光を受光する受光素子とを備えた光学読取装置において、前記発光素子から照射される励起光の放射パターンが前記バーコードの長手方向に長い楕円形をしていることを特徴とする光学読取装置。

【請求項93】 請求項92記載において、前記励起光の放射パターンの長軸と短軸の比（長軸/短軸）が15

以下であることを特徴とする光学読取装置。

【請求項94】 蛍光体を印刷した潜像形成部材に励起光を照射する発光素子と、

前記潜像形成部材からの蛍光を受光する受光素子と、

前記発光素子と受光素子の間の光路上に配置されたスリット部材と、

前記潜像形成部材を所定の方向に搬送する搬送手段とを備えた光学読取装置において、

前記搬送手段による潜像形成部材の搬送速度 v が、下記の関係にあることを特徴とする光学読取装置。

$$d/v \geq t_u$$

d : スリット部材の潜像形成部材搬送方向の開口長さ

v : 潜像形成部材の搬送速度

t_u : 蛍光体が励起光を受けてから発光強度が最高発光強度の90%に到達するまでの蛍光体の立ち上がり時間

【請求項95】 蛍光体を印刷した潜像形成部材に励起光を照射する発光素子と、

前記潜像形成部材からの蛍光を受光する受光素子と、

前記潜像形成部材を所定の方向に搬送する搬送手段とを備えた光学読取装置において、

前記搬送手段による潜像形成部材の搬送速度 v が、下記の関係にあることを特徴とする光学読取装置。

$$L/v \geq t_d$$

L : 蛍光体を印刷した部分の搬送方向の間隔

v : 潜像形成部材の搬送速度

t_d : 前記励起光の照射を停止して残光の発光強度が最高発光強度の80%減衰するまでの蛍光体の立ち下がり時間

【請求項96】 蛍光体を担持した潜像形成部材に励起光を照射する発光素子と、

前記潜像形成部材からの蛍光を受光する受光素子と、

前記潜像形成部材を所定の方向に搬送する搬送手段と、前記潜像形成部材から受光素子までの光路上で、かつ平面が前記潜像形成部材と対向するように配置された第1の凸レンズと、

前記潜像形成部材から受光素子までの光路上で、かつ平面が前記受光素子と対向するように配置された第2の凸レンズと、

その第2の凸レンズと受光素子との間に配置されたスリット部材とを備えたことを特徴とする光学読取装置。

【請求項97】 蛍光体を印刷した潜像形成部材に励起光を照射する発光素子と、その潜像形成部材からの蛍光を受光する受光素子とを備えた光学読取装置において、前記発光素子が半導体レーザダイオードからなり、

その半導体レーザダイオードを駆動する駆動回路がオートマチックパワーコントロール機能を備え、

前記半導体レーザダイオードから照射される励起光をモニタして、その励起光の出力状態を保持するホールド回路を設け、

そのホールド回路からの信号に基づき前記駆動回路で半

11

導体レーザーダイオードからの励起光の出力状態を制御するように構成されていることを特徴とする光学読取装置。

【請求項98】 蛍光体を印刷した潜像形成部材に励起光を照射する発光素子と、

前記潜像形成部材からの蛍光を受光する受光素子と、
前記発光素子と受光素子の間の光路上に配置されたスリット部材と、

前記潜像形成部材を所定の方向に搬送する搬送手段と、
前記潜像形成部材を区分けする区分け手段とを備え、
前記スリット部材の潜像形成部材搬送方向の開口長さ
 d 、搬送手段による潜像形成部材の搬送速度 v 、蛍光体が励起光を受けてから発光強度が最高発光強度の90%に到達するまでの蛍光体の立ち上がり時間 t_u が下記の関係にあって、

$$d/v \geq t_u$$

前記スリット部材に形成されたスリットを透過する励起光ならびに蛍光より潜像形成部材に設けられた印刷層の情報を光学的に読み取り、その情報に基づいて潜像形成部材を区分けすることを特徴とする品物区分け装置。

【請求項99】 蛍光体を印刷した潜像形成部材に励起光を照射する発光素子と、

前記潜像形成部材からの蛍光を受光する受光素子と、
前記潜像形成部材を所定の方向に搬送する搬送手段と、
前記潜像形成部材を区分けする区分け手段とを備え、

蛍光体を印刷した部分の搬送方向の間隔 L 、搬送手段による潜像形成部材の搬送速度 v 、励起光の照射を停止して残光の発光強度が最高発光強度の80%減衰するまでの蛍光体の立ち下がり時間 t_d が下記の関係にあり、
 $L/v \geq t_d$

搬送されてくる潜像形成部材に設けられた印刷層の情報を光学的に読み取り、その情報に基づいて潜像形成部材を区分けすることを特徴とする品物区分け装置。

【請求項100】 仕分けすべき物品の表面に記載されている仕分け先情報を光学的に読み取る可視像光学読取手段と、

その可視像光学読取手段によって読み取られた仕分け先情報に基づいて、当該物品上に蛍光体を用いて仕分け先情報を印刷する蛍光体印刷手段と、

その蛍光体印刷手段によって形成された印刷層の情報を光学的に読み取る潜像光学読取手段と、

その潜像光学読取手段によって読み取られた仕分け先情報に基づいて物品を仕分ける仕分け手段とを備えていることを特徴とする物品仕分け装置。

【請求項101】 仕分けすべき物品の表面に記載されている仕分け先情報を可視像光学読取手段で光学的に読み取り、

その可視像光学読取手段によって読み取られた仕分け先情報に基づいて、当該物品上に蛍光体を用いて仕分け先情報を印刷し、

12

その印刷層の情報を潜像光学読取手段で光学的に読み取り、

その潜像光学読取手段によって読み取られた仕分け先情報に基づいて物品を仕分けることを特徴とする物品仕分けシステム。

【請求項102】 照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体を含有した検知用マークにおいて、記録すべきデータに対応した模様が形成されたデータ部と、

10 そのデータ部に対する励起光の照射に先だって走査される部分に形成された導入部とを備え、

その導入部が、前記データ部において形成される模様の中で最も長い連続部分よりも十分長く連続することを特徴とする検知用マーク。

【請求項103】 請求項102記載において、前記データ部に形成される模様がバーコード状の模様であって、

複数本のバーにより構成される前記データ部と、そのバーが配設される地模様部とが、蛍光体により反転して媒体上に形成されることにより、

20 前記導入部がデータ部の周囲を所定幅で包囲して形成されることを特徴とする検知用マーク。

【請求項104】 請求項102または103記載のマークの検出方法において、

ほぼ一定強度の光を照射する光照射工程と、
光の照射位置から放出される光を取り込むとともに、電気信号に変換する光電変換工程と、

マーク中の前記導入部に対応する電気信号から比較値を自動的に設定する比較値設定工程と、

30 マーク中の前記データ部に対応する検出値と前記比較値とを比べ、検出値が比較値を超えるとマークの形成位置であると判定するマーク判定工程とを備えたことを特徴とするマークの検出方法。

【請求項105】 蛍光体を含有したマークに励起光を照射し、そのマークから発生される蛍光を受光することにより、マークを検出する方法において、

ほぼ一定強度の励起光を断続的に照射する工程と、
その励起光の照射位置から放出される光を入力して電気信号に変換する工程と、

40 光照射期間中における入射光の大きさに対応する電気信号を比較値として取り出す入射強度検知工程と、
入射光の蛍光成分に対応する大きさの電気信号を検出値として取り出す蛍光強度検知工程と、
前記検出値と比較値とを比べ、検出値が比較値を上回るとマークの形成位置であると判定する判定工程とを備えたことを特徴とするマークの検出方法。

【請求項106】 請求項105記載において、前記入射強度検知工程は、励起光の照射開始直前における入射光の強さと、励起光の照射停止直前における入射光の強さとを個別に検知するとともに、

13

両者の差を分圧することにより比較値が作成されることを特徴とするマークの検出方法。

【請求項107】 請求項105記載において、前記蛍光強度検知工程は、励起光の照射停止直後における入射光の強さを検知することにより検出値が作成されることを特徴とするマークの検出方法。

【請求項108】 請求項105記載において、前記蛍光強度検知工程は、励起光の照射開始直後における入射光の強さと、励起光の照射停止直前における入射光の強さとを個別に検知するとともに、両者の差をとることにより検出値が作成されることを特徴とするマークの検出方法。

【請求項109】 照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体を含む検知用マークに励起光を照射し、マークから放出される蛍光を検知してマークを検出する光学読取装置において、強度がほぼ一定の前記励起光を、所定の周期をもって継続させながら照射する光照射手段と、前記励起光の照射位置から放出される光を取り込んで電気信号に変換する光電変換手段と、前記光照射手段の照射タイミングと同期させ、照射開始直前に対応する最低値と、照射停止直前に対応する最大値と、照射停止直後の検出値とを個別に検知可能とする波形検出手段と、前記最大値と最低値の差を分圧した比較値と前記検出値とを比べ、検出値が比較値を超えるとマークの形成位置と判定するマーク判定手段とを備えたことを特徴とする光学読取装置。

【請求項110】 請求項109記載において、前記光電変換手段の入力側に、入射光から蛍光と同一波長の光成分を選択的に取り込む濾波手段を設け、前記波形検出手段は、所定のタイミングをもって入力波形の大きさをサンプリングするとともに、その値を次のサンプリング時まで維持し、その波形検出手段から出力される前記最高値が有意な値か否かを判定する信号入力判定手段を設け、その信号入力判定手段が最高値を有為な値と判定した期間においてのみ、前記マーク判定手段の判定動作が可能になることを特徴とする光学読取装置。

【請求項111】 照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体を含む検知用マークに励起光を照射し、マークから放出される蛍光を検知してマークを検出する光学読取装置において、強度がほぼ一定の前記励起光を、所定の周期をもって継続させながら照射する光照射手段と、前記励起光の照射位置から放出される光を入力して電気信号に変換する光電変換手段と、前記光照射手段による照射期間と90度位相がずれたタイミングで同期をとりながら、前記光電変換手段からの出力信号の半分を反転増幅する波形整形手段と、

14

その波形整形手段による出力信号から直流成分を選択的に取り出す低域通過型濾波手段とを備えたことを特徴とする光学読取装置。

【請求項112】 照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体を含む検知用マークに励起光を照射し、マークから放出される蛍光を検知してマークを検出する光学読取装置において、強度がほぼ一定の前記励起光を、所定の周期をもって継続させながら照射する光照射手段と、前記励起光の照射位置から放出される光から、蛍光の波長成分の光を選択的に取り込む濾波手段と、その濾波手段を介して取り込まれた光を電気信号に変換する光電変換手段と、前記光照射手段の照射期間と90度位相がずれたタイミングで同期をとりながら、前記光電変換手段からの出力信号の半分を反転増幅する波形整形手段と、その波形整形手段による出力信号から直流成分を選択的に取り出す低域通過型濾波手段と、その低域通過型濾波手段から出力される検出電圧を設定電圧と比較し、検出電圧が設定電圧を超えると所定の検知信号を出力する比較手段とを備えたことを特徴とする光学読取装置。

【請求項113】 請求項112記載において、前記波形整形手段は、差動増幅回路の2つの入力端にアナログスイッチを各々介して並列に接続するとともに、一方のアナログスイッチを、光照射期間と90度位相が遅れた期間に対応させてオンさせ、他方のアナログスイッチを、光照射期間と90度位相が進んだ期間に対応させてオンさせるように構成したことを特徴とする光学読取装置。

【請求項114】 蛍光体を含む潜像が形成されたワークに、前記蛍光体の励起光を照射する投光部と、前記蛍光体から発する蛍光及び前記ワークからの反射光を受光して電気信号に変換する受光部と、その受光部から出力される電気信号を増幅する増幅部と、その増幅部の出力信号から前記潜像によって記録された情報を検出する信号検出部とを備えた光学読取装置において、

前記増幅部の増幅率を前記受光部に入射する前記反射光の強度に応じて切り換え可能に構成し、ピーク値が予め定められた所定値以下の当該増幅部の出力信号を前記信号検出部に取り込んでA/D変換し、前記潜像の形成パターンに対応する2値化信号を得るように構成されていることを特徴とする光学読取装置。

【請求項115】 蛍光体を含む潜像が形成されたワークに、前記蛍光体の励起光を照射する投光部と、前記蛍光体から発する蛍光及び前記ワークからの反射光を受光して電気信号に変換する受光部と、その受光部から出力される電気信号を増幅する増幅部

と、
その増幅部の出力信号から前記潜像によって記録された
情報を検出する信号検出部とを備えた光学読取装置にお
いて、
前記増幅部の増幅率を前記受光部に入射する前記反射光
の強度及び前記蛍光の強度に応じて切り換え可能に構成
し、
ピーク値が予め定められた所定値以下の当該増幅部の出
力信号を前記信号検出部に取り込んでA/D変換し、前
記潜像の形成パターンに対応する2値化信号を得るよう
に構成されていることを特徴とする光学読取装置。

【請求項116】 請求項114または115記載にお
いて、前記ワークの通過経路を介して、その通過経路の
一方側に前記投光部と受光部とを配置し、通過経路の他
方側に前記励起光を吸収する吸収体を投光部ならびに受
光部と対向するように配置し、
前記投光部の作動中であって、投光部及び受光部と吸収
体との間に前記ワークが存在しないとき、前記受光部か
らの出力信号がほぼグランドレベルとなるように調整さ
れていることを特徴とする光学読取装置。

【請求項117】 請求項114または115記載にお
いて、前記ワークの通過経路を介して、その通過経路の
一方側に前記投光部と受光部とを配置し、通過経路の他
方側に前記励起光を反射する反射体を投光部ならびに受
光部と対向するように配置し、
前記投光部の作動中であって、投光部及び受光部と吸収
体との間に前記ワークが存在しないとき、前記受光部か
らの出力信号が飽和レベルとなるように調整されている
ことを特徴とする光学読取装置。

【請求項118】 蛍光体を含む潜像が形成されたワーク
に、前記蛍光体の励起光を照射する投光部と、
前記蛍光体から発する蛍光及び前記ワークからの反射光
を受光して電気信号に変換する受光部と、
その受光部から出力される電気信号を増幅する増幅部
と、
その増幅部の出力信号から前記潜像によって記録された
情報を検出する信号検出部とを備えた光学読取装置にお
いて、
前記増幅部の出力信号を前記信号検出部に取り込み、そ
の信号検出部で前記増幅部の出力信号を2以上のスライ
スレベルを有する2以上のスライス信号でスライスし、
得られた2以上の2値化信号の論理和をとることによ
り、前記潜像に対応する2値化信号を得るように構成さ
れていることを特徴とする光学読取装置。

【請求項119】 蛍光体を含む潜像が形成されたワーク
に、前記蛍光体の励起光を照射する投光部と、
前記蛍光体から発する蛍光及び前記ワークからの反射光
を受光して電気信号に変換する受光部と、
その受光部から出力される電気信号を増幅する増幅部
と、

その増幅部の出力信号から前記潜像によって記録された
情報を検出する信号検出部とを備えた光学読取装置にお
いて、

前記信号検出部に、増幅率が低い値に設定されていると
きの前記増幅部の出力信号と、増幅率が高い値に設定さ
れているときの前記増幅部の出力信号とを取り込み、そ
の信号検出部で前記増幅部の出力信号を特定のスライ
スレベルを有する1つのスライス信号でスライスし、これ
により得られた2以上の2値化信号の論理和をとること
によって、前記潜像に対応する2値化信号を得るよう
に構成されていることを特徴とする光学読取装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、発光性能の良好な蛍
光体、その蛍光体の製造方法、その蛍光体を含有するイン
クジェットプリンタ用インクなどの蛍光体組成物、その
蛍光体組成物で印刷された潜像を有する例えば郵便物な
どの潜像形成部材、その潜像を光学的に高速で読み取る
ことのできる光学読取装置ならびに光学読取システムな
どに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

(従来技術1) 近年、流通産業界を中心に各産業界でバ
ーコードによる物の管理などが盛んに行われたり、ま
た、各種プリペイドカードあるいは通行カードなどにも
バーコードが印刷され、スキャナなどの光学読取装置を
用いてこのバーコードを読み取り、所定の処理動作が行
われるようになっている。

【0003】種々の物品の表面に赤外領域の蛍光を発す
る蛍光体で識別のための潜像(例えばバーコードなど)
を形成し、これを光学読取装置で読み取って、物品を処
理するシステムが開発されている。この潜像を使用した
システムは、従来の黒色などの可視領域のインクによる
マークを物品表面に形成し、可視光の反射率の変化を利
用してマークを読み取るシステムに比較して、例えば次
のような特長を有している。

【0004】①. 物品の色彩によって、潜像の読み取り
に誤りを生じることが少なく、信頼性が高い。

【0005】②. 潜像形成面が汚れても、発光する赤外
光が長波長のため、読み取りに誤りを生じることが少な
く、信頼性が高い。

【0006】③. 蛍光体は視覚的に無色に近いので、商
品の表面に印刷しても外観を損ねたりすることがない。

【0007】④. 潜像であるため他人に認識され難く、
情報の秘密保持に役立つ。

【0008】従来、この種の関連技術として例えば特公
昭55-33837号公報、特公昭60-29996号
公報ならびに特公昭62-24024号公報などに記載
された発明がある。

【0009】(従来技術2) 従来、データカードなど

に用いられる赤外蛍光体インクとしては、ネオジム(Nb)、イッテルビウム(Yb)およびエルビウム(Er)を含有した無機の蛍光体が知られている(例えば米国特許明細書第4,202,491号参照)。

【0010】これらのうち、光学活性元素としてNbを単独で用いた無機蛍光体は、励起波長が800nmのGaAlAs発光ダイオードを使用すると蛍光の最高強度波長は1050nm付近であり、光学活性元素としてNbとYbの2種を含有する無機蛍光体は、励起波長が800nmのGaAlAs発光ダイオードを使用すると蛍光の最高強度波長は980nm付近であり、光学活性元素としてYbとErの2種を含有する無機蛍光体は、励起波長が940nmのGaAs発光ダイオードを使用すると蛍光の最高強度波長は1540nm付近であり、光学活性元素としてNd, Yb, Erの3種を含有する無機蛍光体は、励起波長が800nmのGaAlAs発光ダイオードを用いると蛍光の最高強度波長は1540nm付近であることが知られている。

【0011】(従来技術3)例えば特公昭56-4598号公報に示されているように、赤外領域の光に対して大きな吸収特性を有するNdを光学活性元素として用い、その光学活性元素から発光中心への励起エネルギーの伝達効率の高い母体材料であるアルカリ金属塩(例えば Na_2MoO_4 等)、Si光検出器との波長のマッチングが良い発光中心であるYb等、専ら発光強度に重点をおいた材料が選ばれていた。

【0012】(従来技術4)従来、赤外波長領域で発光する蛍光体を用いてマーク(潜像)を形成し、このマークに照射される励起光と蛍光体から発する蛍光の発光中心波長が異なることを利用し、光学フィルタを用いて蛍光のみを反射光(励起光)中から分離することによって、マークの有無を判定する方法が知られる(例えば特公昭54-22326号、特公昭61-18231号公報参照)。

【0013】また本出願人は以前、蛍光体で形成したマーク上に励起光を間欠的に照射し、その照射の停止期間中にマークから発生する残光の有無を検出することによって、マークの形成位置を検知する方法および装置を提案した(例えば特開平3-16369号公報、特開平5-20512号公報参照)。

【0014】(従来技術5)図70は、従来の光学読取装置の概略構成を示す図である。同図に示すように、潜像バーコード401は、特定波長の光、例えば赤外線402を照射することによって励起され、その赤外線402とは異なる波長の蛍光403を発光する蛍光体微粒子をバインダ中に分散、保持してなるインクをもって、ワーク404上に印刷によって形成される。

【0015】この潜像バーコード401から情報を読み取る装置は、前記赤外線402を照射する発光部405と、前記潜像バーコード401からの蛍光403及び前

記ワーク404からの反射光406を入射し、電気信号に変換する受光部407と、電気信号を増幅するアンプ408と、該そのアンプ408の出力信号(以下、この信号を「アナログ再生信号」という。)から前記潜像バーコード401によって記録された情報を検出する信号検出部409とを有している。

【0016】この信号検出部409はA/D変換器を備えており、A/D変換器で前記アナログ再生信号を2値化して、前記潜像バーコード401に記録された情報を再生する。

【0017】一般に、アナログ再生信号の2値化にはコンパレータが用いられており、このコンパレータの入力部に図71に示すようなアナログ再生信号aと一定レベルのスライス信号bを入力し、アナログ再生信号aをそのスライス信号bにてスライスして、2値化信号を得ている。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

(技術課題1)従来種々提案された蛍光体、その蛍光体を含有した印刷層を有する潜像形成部材などでは、蛍光体の粒子径と、使用する励起光の波長との関係ならびに蛍光体から発する蛍光の波長との関係については考慮されていなかった。

【0019】すなわち従来の蛍光体は、その粒子径が例えば5~6 μm 程度と比較的大きい。一方、蛍光体を励起する光源として例えば半導体レーザーが使用され、その波長は0.8 μm 程度であり、また従来の蛍光体から発する光の波長は1 μm 程度であった。

【0020】このように従来の蛍光体粒子は、励起光ならびに蛍光の波長の約5~7.5倍もあり、非常に大きな粒子である。そのためこの蛍光体粒子を含有した潜像印刷層を形成したとき、粒子の重なり合いが多くあり、印刷層に励起光を照射した際に印刷層の深部にある蛍光体粒子まで励起光が到達せず、そのために蛍光体の活性効率(励起効率)が悪い。

【0021】また、印刷層深部の蛍光体粒子が励起されて蛍光を発したとしても、その上側にある他の蛍光体粒子によって遮断され、そのため印刷層表面から発する蛍光量が少ない。

【0022】このように従来の蛍光体は、蛍光体の活性効率(励起効率)が悪いことと、折角蛍光を発してもそれが印刷層表面から放射されない光があることから、結果的には発光強度が弱く、潜像検出の信頼性に問題がある。

【0023】(技術課題2)蛍光体は励起光の照射を受けて活性化し、そのために蛍光の発光量が次第に増え、励起光の照射を停止すると蛍光の発光量が次第に減少するという特性を有している。そこで従来の蛍光体は励起光の照射を開始して発光強度が所望の値になるまでの時間、すなわち立ち上がり時間が長い。そのために潜像形

成部材と光学読取装置との相対的速度を余り速くすることができず、高速読取りに障害となっており、前記相対的速度を速くすると潜像印刷層が保有している情報を正確に読み取ることができなくなる。

【0024】この蛍光体の立ち上がり時間が長いことも関係することであるが、励起光の照射を停止してからの残光強度が実質的に零になるまでの時間、すなわち立ち下がり時間が長い。そのためバーコード状の印刷層を形成した場合、バーの間隔を狭くすると隣のバーの残光までも受光素子が受光してしまい、情報の適正な読み取りができない。

【0025】(技術課題3) 前述のようなNb, Yb, Erなどの無機粉末の蛍光体顔料は、粒子サイズが比較的大きい。このことは樹脂などで固めて使用に供する場合にはさほど問題は無いが、例えばインクジェットプリンタ用インクなどとして使用する場合には、蛍光体の粒子サイズをできるだけ小さくしておかなければ均質で綺麗な印字ができず、読み取り時に高い分解能が得られない。またその反面、蛍光体粒子をミルなどで細かく粉碎すると極端に蛍光出力が低下するという不都合があった。

【0026】さらに、本発明者らの検討によれば、これらの無機蛍光体顔料は、前述の問題点の他にも応答速度が著しく遅く、そのために高速で読み取ることができないという問題があった。

【0027】(技術課題4) 前述の特公昭56-4598号公報において、赤外発光蛍光体の母体材料は、アニオンを MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} としたとき、カチオンをアルカリ金属である Li^+ 、 Na^+ 及び K^+ で構成することが記載されている。一般に1価の金属であるアルカリ金属の塩は、価数が低いためにアニオンとのイオン結合力が弱く、容易に結合が切れて水和物となるため水溶性である。従って、これを母体材料に用いた蛍光体の耐水性は非常に悪く、実用環境での耐久性においてこの低い耐水性は問題となる。

【0028】さらに、赤外発光蛍光体の作製は、蛍光体材料の出発原料(例えば Na_2CO_3 、 MoO_3 、 Nd_2O_3 、 Yb_2O_3)のみを目的の組成になるように秤量し、混合、加圧成型してから焼成し、その後に機械的に粉碎することで粉末状の蛍光体を得ている。

【0029】この場合、得られた蛍光体の粒子サイズは細かくてもせいぜい約 $5\mu\text{m}$ であり、スクリーン印刷などの印刷法におけるインクには適用可能ではあるものの、ユーザーが個々に印刷するのに適したインクジェットプリンター、インクリボン等には応用が困難である。なぜならこれらの印刷法に用いるインクには、粒子サイズが $1\mu\text{m}$ 以下の蛍光体粉が必要であるにも拘らず、前述の如く粒子サイズが大きいため、インクジェットプリンターやインクリボン等には不向きである。

【0030】また、例えば特開平5-261634号に

示されているように、 PO_4 系の塩を母体材料としてNdやYbを付活した蛍光体で、粒子サイズを $0.1\sim 3\mu\text{m}$ とすることにより、オフセット印刷やインクリボンに使用可能になるとされていた。

【0031】ところが、この系の赤外発光蛍光体は、励起光を照射してから発光が最大値を示すまでの立ち上がり時間及び、励起光の照射を止めてから発光が消失するまでの残光時間が非常に長いため、短パルス光励起、高速スキャン等の高速読み取りには不向きであった。

【0032】本発明者らは、このような観点から応答速度の速い赤外発光蛍光体を開発するために、当初、母材として Na_2MoO_4 を検討したが、これは水溶性であるから、この母材に光学活性元素を添加した蛍光体の耐水性は悪かった。また、蛍光体の粒子サイズは数 μm 以上あり、インクジェットプリンター、インクリボン、オフセット等の印刷法に対しては、粒子サイズが大きすぎて実用的ではない。

【0033】(技術課題5) 従来、蛍光体粒子を含むインクジェットプリンター用インクなどの蛍光体組成物については、使用する蛍光体の粒子径と、蛍光体密度/バインダ密度、粘度、表面張力、比抵抗、pH値などとの関係については考慮されていなかった。

【0034】そのため組成物中で蛍光体粒子が沈降して分散安定性が悪くなったり、印刷時に滲み出しがあったり、発光出力が小さいなどの問題を有していた。

【0035】(技術課題6) 従来の蛍光体粒子を含む印刷層では蛍光体の含有率が30~85重量%あり、特に無機化合物で前述のように粒子径の大きい蛍光体を使用されていた。このように蛍光体の含有率が多いと印刷層が盛り上がり、印刷層の存在が分かってしまうことがある。このことは特に外観を損ねたくない箇所に印刷層を形成する場合、あるいはセキュリティを持たせるために印刷層を形成する際に問題となる。

【0036】(技術課題7) 従来の蛍光体粒子を含む印刷層では、その表面粗さについて考慮されていなかった。特に前述のように粒子径の大きい蛍光体を使用されていたため、印刷層の表面粗さは比較粗く微細な凹凸が多数あり、そのため励起光を印刷層表面に照射しても表面で乱反射が生じ、印刷層内部に侵入する励起光量が少なくなる。

【0037】また印刷層の表面粗さが粗いと、印刷層内部で発生した蛍光が表面で散乱する傾向にあり、そのため受光素子に受光される光量が少ない。

【0038】このようなことから受光素子の出力が低く、そのため潜像検出の信頼性に問題がある。

【0039】(技術課題8) 従来の光学読取装置では、潜像の検出光路上にハーフミラーが配置され、発光素子から出射された励起光をハーフミラーを通して潜像形成部材に照射し、潜像形成部材から発した蛍光をハーフミラーを通して受光素子で受光する構成になっていた。

21

【0040】そのため励起光がハーフミラーを透過する際に励起光の約半分が潜像形成部材以外の方向に反射され、また、蛍光がハーフミラーを透過する際に蛍光の約半分が受光素子以外の方向に反射される。そのため実際に蛍光体を活性化する励起光量が少なく、よって発生する蛍光量も少ないが、さらにその蛍光の半分程度しか受光素子に受光されないから、受光素子の出力が低く、潜像検出の信頼性に問題がある。

【0041】(技術課題9)従来の光学読取装置では、発光素子から照射される励起光の放射パターンが円形をしており、この円形スポットで潜像のバーコードを照射していた。そのため照射面積が十分にとれず、結果的には発光強度が低い。照射面積を増やすために円形スポットの径を大きくしようとすると、隣のバーコードまで照射することになり、S/Nが低くなる。このようなことから、潜像検出の信頼性に問題がある。

【0042】(技術課題10)従来の光学読取装置では、使用している蛍光体の励起光を受けたときの立ち上がり時間、ならびに潜像形成部材搬送方向のスリット幅と、潜像形成部材の搬送速度との関係については配慮されていなかった。

【0043】また、励起光の照射を停止した際の蛍光体の立ち下がり時間、ならびに潜像形成部材におけるバーコードの間隔と、潜像形成部材の搬送速度との関係については配慮されていなかった。

【0044】そのために潜像形成部材に形成されている印刷層の情報が適正に読み取れないことがあった。

【0045】(技術課題11)従来の光学読取装置では、潜像形成部材と対物レンズとの間にスリット部材を介して、搬送される潜像形成部材からの蛍光のうちで検出すべき蛍光だけをスリットを介して受光する構成になっている。

【0046】前記潜像形成部材の厚さがほぼ一定の場合には問題にならないが、潜像形成部材の厚さが不定で、厚い潜像形成部材が搬送されて来た場合、潜像形成部材の先端部がスリットに当接して潜像形成部材の搬送が停止したり、スリットに損傷をきたすなどの欠点を有している。

【0047】(技術課題12)前述の特公昭54-22326号公報、特公昭61-18231号公報、特開平3-16369号公報ならびに特開平5-20512号公報などに記載されているマークの検出方法は何れも、励起光の照射によってマークから発生する蛍光を検出器で検出することによりマーク形成位置を判定するものである。しかしながら、この検出器に入射する光量はその検出環境や条件の変化に対応して激しく変動するため、マーク位置の高い検出精度を常に維持するためには、複雑な回路処理が必要であったり、使用条件が限定されるなどの不都合があった。

【0048】本発明者らはかかる不都合に鑑みて考察を

22

行なった結果、前記した蛍光を検知する方法にあつては何れも、データ部分以外から得られる情報が少ないために検出条件の変化を的確に捉えることが困難である。

【0049】(技術課題13)従来の光学フィルタを用いて励起光の反射光と蛍光とを分離する方法にあつては、両方の光の発光中心波長が接近するとともに、反射光の強度に比べて蛍光の強度は極めて弱いため、両方の光を的確に分離することが技術的に難しく、ともすると反射光の成分が大量に残って検出精度の低下をもたらす。

【0050】一方、前記した残光を利用する方法では、反射光の有無は問題とならずに蛍光のみを有効に分離して検出できるが、検出器の受光面にゴミが付着すると検出感度が低下し、マークから発生する残光の絶対値も下がり、残光の検出精度が低下する。

【0051】(技術課題14)特開平3-16369号公報ならびに特開平5-20512号公報などに記載されている潜像の検出方法では、蛍光の波長と同一か近傍の波長の外部光があると、その光がそのまま受光素子に入力されて電気信号に変換されるため、蛍光が発生していないにもかかわらずそれを蛍光と誤認する虞れがある。

【0052】そこでかかる誤認を未然に防止するため、光の照射および検出位置を外部光から遮蔽して使用することが要求されるなど、使用環境が限定される不都合があった。

【0053】(技術課題15)前記図71に示す光学読取装置の前記アナログ再生信号のレベルや振幅は、前記潜像バーコードが形成される下地の物性によって大きく影響される。即ち、下地が透明インクを吸収しやすく、かつ前記投光部から照射される励起光を吸収しやすい素材からなる場合には、潜像バーコードからの発光量及び下地からの反射光量が少なくなるため、図71(b)に示すようにアナログ再生信号のレベルが低く、かつその信号振幅が小さくなる。

【0054】また、下地が透明インクを吸収しやすく、かつ投光部から照射される光を反射しやすい素材からなる場合には、図71(c)に示すようにアナログ再生信号が高レベル側にオフセットする。さらに、下地が透明インクを吸収しにくく、かつ前記投光部から照射される光を吸収しやすい素材からなる場合には、図71(a)に示すようにアナログ再生信号は、信号振幅が大きくなる。

【0055】従って、潜像バーコードが形成される下地の相違に起因するアナログ再生信号の波形の変動について何ら考慮されていない従来の読取装置では、例えば下地の素材が異なる各種のワークに潜像バーコードを形成しておき、これを1つの読取装置で読み取る場合、あるいは1つのワークが各種の素材からなり、その各部にまたがって形成された潜像バーコードを読取装置で読み取

23

る場合に、潜像バーコードを正確に読み取れないという不都合を生じやすい。なお、前記受光部の前面に潜像バーコードからの蛍光のみを透過し、下地からの反射光を全部カットする光学フィルタ（単波長フィルタ）を設ければ、かかる不都合を回避できる。しかし、単波長フィルタは高価であって、コストの点から実機には到底搭載することができず、通常は、前記反射光の一部をカットする帯域フィルタが設置されるので、前記の不都合が問題になる。

【0056】本発明の目的は、前述した従来技術の欠点を解消し、発光出力が大きく、信頼性の高い蛍光体、蛍光体組成物、潜像形成部材、光学読取装置、物品仕分け装置ならびに物品仕分けシステムを提供することにある。

【0057】本発明の他の目的は、前述した従来技術の欠点を解消し、耐久性に優れ、インクジェットプリンターやインクリボン等の印刷法にも適した微細粒子の応答速度の速い蛍光体ならびに蛍光体組成物を提供することにある。

【0058】本発明の他の目的は、前述した従来技術の欠点を解消し、データの検知環境の変化が容易且つ的確に判断できる光学式の検知用マークを提供することにある。本発明の他の目的は、前述した従来技術の欠点を解消し、マークから発生される蛍光の検出条件の劣化にもかかわらず、的確にマーク形成位置の検出が行なえる検出方法および光学読取装置を提供することにある。

【0059】本発明の他の目的は、前述した従来技術の欠点を解消し、使用環境に影響されることなく、潜像マークの検知が確実に行なえる光学読取装置を提供することにある。

【0060】本発明の他の目的は、前述した従来技術の欠点を解消し、高価な単波長フィルタを用いることなく、アナログ再生信号の波形の如何に拘らず、常に潜像を正確に読み取ることができる読み取り装置を提供することにある。

【0061】

【課題を解決するための手段】第1の本発明は、前述の目的を達成するため、照射した励起光に対し、異なる波長の光を発する蛍光体において、その蛍光体の平均粒子サイズが該蛍光体から発する蛍光の最高強度波長より小さい極微粒子状であることを特徴とするものである。

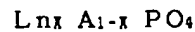
【0062】第2の本発明は、前述の目的を達成するため、照射した励起光に対し、異なる波長の光を発する蛍光体において、その蛍光体の平均粒子サイズが前記励起光の最高強度波長より小さい極微粒子状であることを特徴とするものである。

【0063】第3の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体が、光学活性元素としてNd, Yb, Erのいずれか1種以上の元素を含む、例えば下記の一般式(1)、(2)を有する含酸素酸塩化合物からなること

24

を特徴とするものである。

【0064】一般式(1)



式中LnはNd, Yb, Erのグループから選択された少なくとも1種の元素、AlはY, La, Gd, Bi, Ce, Lu, In, Tbのグループから選択された少なくとも1種の元素、Xは0.01~0.99の範囲の数値。

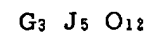
【0065】一般式(2)



式中DはLi, Na, K, Rb, Csのグループから選択された少なくとも1種の元素、EはY, La, Gd, Bi, Ce, Lu, In, Tbのグループから選択された少なくとも1種の元素、LnはNd, Yb, Erのグループから選択された少なくとも1種の元素、Xは0.01~0.99の範囲の数値、Yは1~5の範囲の数値、Zは4~14の範囲の数値。

【0066】第4の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体が、光学活性元素としてFeとErを有し、その光学活性元素の他にSc, Ga, Al, In, Y, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素を含有している、例えば下記の一般式(3)、(4)、(5)を有することを特徴とするものである。

【0067】一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



式中GはY, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Erからなり、JはSc, Ga, Al, Inのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Feからなる。

【0068】第5の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体が、光学活性元素としてYbを有し、その光学活性元素の他にSc, Ga, Al, In, Y, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素を含有した、例えば下記の一般式(6)、(7)、(8)を有することを特徴とするものである。

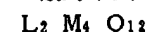
【0069】一般式(6)



一般式(7)



一般式(8)



式中LはY, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Ybからなり、MはSc, Ga, Al, Inのグループから選択さ

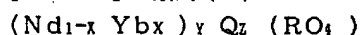
50

れた少なくとも1種の元素からなる。

【0070】第6の本発明は、前述の目的を達成するため、赤外線に対して吸収特性を有する例えばポリメチン系、アントラキノン系、ジチオール金属系、フタロシアニン系、インドフェノール系、アゾ系色素などの有機物を担持させたNb、Yb、Erのグループから選択された1種以上の希土類含有有機物からなることを特徴とするものである。

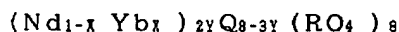
【0071】第7の本発明は、前述の目的を達成するため、光学活性元素として少なくともNbまたはYbを有し、その光学活性元素の他にMoまたはWの少なくとも1種の酸化物と、アルカリ土類金属とを含有した、例えば下記の一般式(9)、(10)を有することを特徴とするものである。

【0072】一般式(9)



式中QはCa、Mg、Sr、Baのグループから選択された少なくとも1種の元素、MはMo、Wのグループから選択された少なくとも1種の元素、Xは0~1の範囲の数値、Yは0を超え1未満の数値、Zは0を超え1以下の数値。

【0073】一般式(10)



式中QはCa、Mg、Sr、Baのグループから選択された少なくとも1種の元素、MはMo、Wのグループから選択された少なくとも1種の元素、Xは0~1の範囲の数値、Yは0を超え8/3の範囲の数値。

【0074】第8の本発明は、前述の目的を達成するため、 $T_2RO_4 \cdot nH_2O$ (ただし式中TはLi、Na、Kのグループから選択された少なくとも1種の元素、RはMo、Wのグループから選択された少なくとも1種の元素、nは0以上の数値)で示される塩を含むフラックス材料に、NdまたはYbの少なくとも1種の光学活性元素と、MoまたはWの少なくとも1種の酸化物と、アルカリ土類金属とを入れて焼成した後、前記フラックス材料を溶剤で溶解して除去することを特徴とするものである。第9の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体組成物が、照射した励起光に対して異なる波長の蛍光を発し、かつその平均粒子サイズが前記励起光の最高強度波長より小さい極微粒子状の蛍光体と、前記励起光ならびに蛍光に対して透過性を有するバインダと、溶剤とを含有したことを特徴とするものである。

【0075】第10の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体組成物が、照射した励起光に対して異なる波長の蛍光を発し、かつその平均粒子サイズが前記励起光の最高強度波長より小さい極微粒子状の蛍光体と、前記励起光ならびに蛍光に対して透過性を有するバインダと、溶剤とを含有したことを特徴とするものである。

【0076】第11の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体組成物が、赤外線に対して吸収特性を有す

る有機物を担持させたNb、Yb、Erのグループから選択された1種以上の希土類含有有機物からなる蛍光体と、有機バインダーとを含有することを特徴とするものである。

【0077】第12の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体組成物が、光学活性元素として少なくともNbまたはYbを有し、その光学活性元素の他にMoまたはWの少なくとも1種の酸化物とアルカリ土類金属とを含有した蛍光体と、有機バインダーとを含有することを特徴とするものである。

【0078】第13の本発明は、前述の目的を達成するため、インクリボンにおいて、光学活性元素として少なくともNbまたはYbを有し、その光学活性元素の他にMoまたはWの少なくとも1種の酸化物とアルカリ土類金属とを含有した蛍光体を有機バインダーに分散、保持させた蛍光体組成物を、テープ状基材に塗布したことを特徴とするものである。

【0079】第14の本発明は、前述の目的を達成するため、潜像形成部材において、照射した励起光に対して異なる波長の蛍光を発し、かつその平均粒子サイズが前記励起光の最高強度波長より小さい極微粒子状の蛍光体を含む潜像印刷層を有していることを特徴とするものである。

【0080】第15の本発明は、前述の目的を達成するため、潜像形成部材において、照射した励起光に対して異なる波長の蛍光を発し、かつその平均粒子サイズが前記励起光の最高強度波長より小さい極微粒子状の蛍光体を含む潜像印刷層を有していることを特徴とするものである。

【0081】第16の本発明は、前述の目的を達成するため、照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体粒子を含有した潜像印刷層を有する潜像形成部材において、前記印刷層中の蛍光体粒子の含有率が1重量%を超えて30重量%未満であることを特徴とするものである。

【0082】第17の本発明は、前述の目的を達成するため、照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体粒子を含有した潜像印刷層を有する潜像形成部材において、前記印刷層の厚さが前記蛍光体粒子の粒子サイズの35倍以内であることを特徴とするものである。

【0083】第18の本発明は、前述の目的を達成するため、照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体粒子とバインダとを含有した潜像印刷層を有する潜像形成部材において、前記バインダの励起光ならびに蛍光に対する光透過率が80%以上であることを特徴とするものである。

【0084】第19の本発明は、前述の目的を達成するため、照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体粒子が繊維の集合体上に付着していることを特徴とするものである。

27

【0085】第20の本発明は、前述の目的を達成するため、潜像形成部材において、照射した励起光に対して異なる波長の蛍光を発する蛍光体を含む潜像印刷層の可視光吸収率が20%以下であることを特徴とするものである。

【0086】第21の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体を担持した潜像形成部材に対して励起光を照射する発光素子と、前記蛍光体からの光を反射するミラーと、そのミラーによって反射された光を受光する受光素子とを備えた光学読取装置において、前記ミラーの一部に発光素子からの励起光をほとんどすべて透過する、例えば透孔などからなる透光部を設けるとともに、そのミラーの反射率が50%を越した、例えば前面鏡などの全反射ミラーであることを特徴とするものである。

【0087】第22の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体を含んだバーコードが印刷された潜像形成部材に対して励起光を照射する発光素子と、前記蛍光体からの光を受光する受光素子とを備えた光学読取装置において、前記発光素子から照射される励起光の放射パターンが前記バーコードの長手方向に長い楕円形をしていることを特徴とするものである。

【0088】第23の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体を印刷した潜像形成部材に励起光を照射する発光素子と、前記潜像形成部材からの蛍光を受光する受光素子と、前記発光素子と受光素子の間の光路上に配置されたスリット部材と、前記潜像形成部材を所定の方に搬送する搬送手段とを備えた光学読取装置において、前記搬送手段による潜像形成部材の搬送速度 v が、下記の関係にあることを特徴とするものである。

【0089】 $d/v \geq t_u$

d : スリット部材の潜像形成部材搬送方向の開口長さ

v : 潜像形成部材の搬送速度

t_u : 蛍光体が励起光を受けてから発光強度が最高発光強度の90%に到達するまでの蛍光体の立ち上がり時間

第24の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体を印刷した潜像形成部材に励起光を照射する発光素子と、前記潜像形成部材からの蛍光を受光する受光素子と、前記潜像形成部材を所定の方に搬送する搬送手段とを備えた光学読取装置において、前記搬送手段による潜像形成部材の搬送速度 v が、下記の関係にあることを特徴とするものである。

【0090】 $L/v \geq t_d$

L : 蛍光体を印刷した部分の搬送方向の間隔

v : 潜像形成部材の搬送速度

t_d : 前記励起光の照射を停止して残光の発光強度が最高発光強度の80%減衰するまでの蛍光体の立ち下がり時間

第25の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体を担持した潜像形成部材に励起光を照射する発光素子と、前記潜像形成部材からの蛍光を受光する受光素子

28

と、前記潜像形成部材を所定の方に搬送する搬送手段と、前記潜像形成部材から受光素子までの光路上で、かつ平面が前記潜像形成部材と対向するように配置された第1の凸レンズと、前記潜像形成部材から受光素子までの光路上で、かつ平面が前記受光素子と対向するように配置された第2の凸レンズと、その第2の凸レンズと受光素子との間に配置されたスリット部材とを備えたことを特徴とするものである。

【0091】第26の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体を印刷した潜像形成部材に励起光を照射する発光素子と、その潜像形成部材からの蛍光を受光する受光素子とを備えた光学読取装置において、前記発光素子が半導体レーザダイオードからなり、その半導体レーザダイオードを駆動する駆動回路がオートマチックパワーコントロール機能を備え、前記半導体レーザダイオードから照射される励起光をモニタして、その励起光の出力状態を保持するホールド回路を設け、そのホールド回路からの信号に基づき前記駆動回路で半導体レーザダイオードからの励起光の出力状態を制御するように構成されていることを特徴とするものである。

【0092】第27の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体を印刷した潜像形成部材に励起光を照射する発光素子と、前記潜像形成部材からの蛍光を受光する受光素子と、前記発光素子と受光素子の間の光路上に配置されたスリット部材と、前記潜像形成部材を所定の方に搬送する搬送手段と、前記潜像形成部材を仕分ける仕分け手段とを備え、前記スリット部材の潜像形成部材搬送方向の開口長さ d 、搬送手段による潜像形成部材の搬送速度 v 、蛍光体が励起光を受けてから発光強度が最高発光強度の90%に到達するまでの蛍光体の立ち上がり時間 t_u が下記の関係にあり、

$d/v \geq t_u$

前記スリット部材に形成されたスリットを透過する励起光ならびに蛍光より潜像形成部材に設けられた印刷層の情報を光学的に読み取り、その情報に基づいて前記潜像形成部材を仕分けることを特徴とするものである。

【0093】第28の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体を印刷した潜像形成部材に励起光を照射する発光素子と、前記潜像形成部材からの蛍光を受光する受光素子と、前記潜像形成部材を所定の方に搬送する搬送手段と、前記潜像形成部材を仕分ける仕分け手段とを備え、蛍光体を印刷した部分の搬送方向の間隔 L 、搬送手段による潜像形成部材の搬送速度 v 、励起光の照射を停止して残光の発光強度が最高発光強度の80%減衰するまでの蛍光体の立ち下がり時間 t_d が下記の関係にあり、

$L/v \geq t_d$

搬送されてくる潜像形成部材に設けられた印刷層の情報を光学的に読み取り、その情報に基づいて前記潜像形成部材を仕分けることを特徴とするものである。

【0094】第29の本発明は、前述の目的を達成するため、物品仕分け装置において、仕分けすべき物品の表面に記載されている仕分け先情報を光学的に読み取る可視像光学読取手段と、その可視像光学読取手段によって読み取られた仕分け先情報に基づいて、当該物品上に蛍光体を用いて仕分け先情報を印刷する蛍光体印刷手段と、その蛍光体印刷手段によって形成された印刷層の情報を光学的に読み取る潜像光学読取手段と、その潜像光学読取手段によって読み取られた仕分け先情報に基づいて物品を仕分ける仕分け手段とを備えていることを特徴とするものである。

【0095】第30の本発明は、前述の目的を達成するため、仕分けすべき物品の表面に記載されている仕分け先情報を可視像光学読取手段で光学的に読み取り、その可視像光学読取手段によって読み取られた仕分け先情報に基づいて、当該物品上に蛍光体を用いて仕分け先情報を印刷し、その印刷層の情報を潜像光学読取手段で光学的に読み取り、その潜像光学読取手段によって読み取られた仕分け先情報に基づいて物品を仕分けることを特徴とするものである。

【0096】第31の本発明は、前述の目的を達成するため、照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体を含有した検知用マークにおいて、記録すべきデータに対応した模様が形成されたデータ部と、そのデータ部に対する励起光の照射に先だって走査される部分に形成された導入部とを備え、その導入部が、前記データ部において形成される模様の中で最も長い連続部分よりも十分長く連続することを特徴とするものである。

【0097】第32の本発明は、前述の目的を達成するため、前記第31の発明のマークの検出方法において、ほぼ一定強度の光を照射する光照射工程と、光の照射位置から放出される光を取り込むとともに、電気信号に変換する光電変換工程と、マーク中の前記導入部に対応する電気信号から比較値を自動的に設定する比較値設定工程と、マーク中の前記データ部に対応する検出値と前記比較値とを比べ、検出値が比較値を超えるとマークの形成位置であると判定するマーク判定工程とを備えたことを特徴とするものである。

【0098】第33の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体を含有したマークに励起光を照射し、そのマークから発生される蛍光を受光することにより、マークを検出する方法において、ほぼ一定強度の励起光を断続的に照射する工程と、その励起光の照射位置から放出される光を入力して電気信号に変換する工程と、光照射期間中における入射光の大きさに対応する電気信号を比較値として取り出す入射強度検知工程と、入射光の蛍光成分に対応する大きさの電気信号を検出値として取り出す蛍光強度検知工程と、前記検出値と比較値とを比べ、検出値が比較値を上回るとマークの形成位置であると判定する判定工程とを備えたことを特徴とするものであ

る。

【0099】第34の本発明は、前述の目的を達成するため、照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体を含有した検知用マークに励起光を照射し、マークから放出される蛍光を検知してマークを検出する光学読取装置において、強度がほぼ一定の前記励起光を、所定の周期をもって継続させながら照射する光照射手段と、前記励起光の照射位置から放出される光を取り込んで電気信号に変換する光電変換手段と、前記光照射手段の照射タイミングと同期させ、照射開始直前に対応する最低値と、照射停止直前に対応する最大値と、照射停止直後の検出値とを個別に検知可能とする波形検出手段と、前記最大値と最低値の差を分圧した比較値と前記検出値とを比べ、検出値が比較値を超えるとマークの形成位置と判定するマーク判定手段とを備えたことを特徴とするものである。

【0100】第35の本発明は、前述の目的を達成するため、照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体を含有した検知用マークに励起光を照射し、マークから放出される蛍光を検知してマークを検出する光学読取装置において、強度がほぼ一定の前記励起光を、所定の周期をもって継続させながら照射する光照射手段と、前記励起光の照射位置から放出される光を入力して電気信号に変換する光電変換手段と、前記光照射手段による照射期間と90度位相がずれたタイミングで同期をとりながら、前記光電変換手段からの出力信号の半分を反転増幅する波形整形手段と、その波形整形手段による出力信号から直流成分を選択的に取り出す低域通過型濾波手段とを備えたことを特徴とするものである。

【0101】第36の本発明は、前述の目的を達成するため、照射した励起光に対して異なる波長の光を発する蛍光体を含有した検知用マークに励起光を照射し、マークから放出される蛍光を検知してマークを検出する光学読取装置において、強度がほぼ一定の前記励起光を、所定の周期をもって継続させながら照射する光照射手段と、前記励起光の照射位置から放出される光から、蛍光の波長成分の光を選択的に取り込む濾波手段と、その濾波手段を介して取り込まれた光を電気信号に変換する光電変換手段と、前記光照射手段の照射期間と90度位相がずれたタイミングで同期をとりながら、前記光電変換手段からの出力信号の半分を反転増幅する波形整形手段と、その波形整形手段による出力信号から直流成分を選択的に取り出す低域通過型濾波手段と、その低域通過型濾波手段から出力される検出電圧を設定電圧と比較し、検出電圧が設定電圧を超えると所定の検知信号を出力する比較手段とを備えたことを特徴とするものである。

【0102】第37の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体を含む潜像が形成されたワークに、前記蛍光体の励起光を照射する投光部と、前記蛍光体から発する蛍光及び前記ワークからの反射光を受光して電気信号

31

に変換する受光部と、その受光部から出力される電気信号を増幅する増幅部と、その増幅部の出力信号から前記潜像によって記録された情報を検出する信号検出部とを備えた光学読取装置において、前記増幅部の増幅率を前記受光部に入射する前記反射光の強度に応じて切り換え可能に構成し、ピーク値が予め定められた所定値以下の当該増幅部の出力信号を前記信号検出部に取り込んでA/D変換し、前記潜像の形成パターンに対応する2値化信号を得るように構成されていることを特徴とするものである。

【0103】第38の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体を含む潜像が形成されたワークに、前記蛍光体の励起光を照射する投光部と、前記蛍光体から発する蛍光及び前記ワークからの反射光を受光して電気信号に変換する受光部と、その受光部から出力される電気信号を増幅する増幅部と、その増幅部の出力信号から前記潜像によって記録された情報を検出する信号検出部とを備えた光学読取装置において、前記増幅部の増幅率を前記受光部に入射する前記反射光の強度及び前記蛍光の強度に応じて切り換え可能に構成し、ピーク値が予め定められた所定値以下の当該増幅部の出力信号を前記信号検出部に取り込んでA/D変換し、前記潜像の形成パターンに対応する2値化信号を得るように構成されていることを特徴とするものである。

【0104】第39の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体を含む潜像が形成されたワークに、前記蛍光体の励起光を照射する投光部と、前記蛍光体から発する蛍光及び前記ワークからの反射光を受光して電気信号に変換する受光部と、その受光部から出力される電気信号を増幅する増幅部と、その増幅部の出力信号から前記潜像によって記録された情報を検出する信号検出部とを備えた光学読取装置において、前記増幅部の出力信号を前記信号検出部に取り込み、その信号検出部で前記増幅部の出力信号を2以上のスライスレベルを有する2以上のスライス信号でスライスし、得られた2以上の2値化信号の論理和をとることにより、前記潜像に対応する2値化信号を得るように構成されていることを特徴とするものである。

【0105】第40の本発明は、前述の目的を達成するため、蛍光体を含む潜像が形成されたワークに、前記蛍光体の励起光を照射する投光部と、前記蛍光体から発する蛍光及び前記ワークからの反射光を受光して電気信号に変換する受光部と、その受光部から出力される電気信号を増幅する増幅部と、その増幅部の出力信号から前記潜像によって記録された情報を検出する信号検出部とを備えた光学読取装置において、前記信号検出部に、増幅率が低い値に設定されているときの前記増幅部の出力信号と、増幅率が高い値に設定されているときの前記増幅部の出力信号とを取り込み、その信号検出部で前記増幅部の出力信号を特定のスライスレベルを有する1つのス

32

ライス信号でスライスし、これにより得られた2以上の2値化信号の論理和をとることによって、前記潜像に対応する2値化信号を得るように構成されていることを特徴とするものである。

【0106】

【作用】前記第1、第9、第14の本発明は、蛍光体の平均粒子サイズが当該蛍光体から発する蛍光の最高強度波長より小さい極微粒子状の蛍光体であるから、換言すれば発する蛍光波長の方が粒子より大きいから、蛍光体微粒子から発せられた蛍光はその上方にある蛍光体微粒子を越えて印刷層表面に到達する。そのため蛍光を有効に放射することができ、蛍光の検出が確実であり、信頼性の向上が図れる。

【0107】前記第2、第10、第15の本発明は、蛍光体の平均粒子サイズが励起光の最高強度波長より小さい極微粒子状の蛍光体であるから、換言すれば励起光波長の方が粒子より大きいから、上方に蛍光体微粒子があってもそれを越えて下方の蛍光体粒子まで照射する。そのため蛍光体の活性効率（励起効率）が高く、結果的には蛍光の検出が確実であり、信頼性の向上が図れる。

【0108】前記第3の本発明は、蛍光体が前記一般式(1)、(2)に示すように、光学活性元素としてNd、Yb、Erのいずれか1種以上の元素を含む含酸素酸塩化合物からなる。この蛍光体も微粒子状のもので、結果的には蛍光の検出が確実であり、信頼性の向上が図れる。

【0109】前記第4の本発明は、蛍光体が前記一般式(3)、(4)、(5)に示すように、光学活性元素としてFeとErを有し、その光学活性元素の他にSc、Ga、Al、In、Y、Bi、Ce、Gd、Lu、Laのグループから選択された少なくとも1種の元素を含有している。

【0110】この蛍光体も、従来の蛍光体とは異なった発光スペクトルを有する新規な蛍光体であり、特にセキュリティが要求される分野において好適である。

【0111】前記第5の本発明は、蛍光体が前記一般式(6)、(7)、(8)に示すように、光学活性元素としてYbを有し、その光学活性元素の他にSc、Ga、Al、In、Y、Bi、Ce、Gd、Lu、Laのグループから選択された少なくとも1種の元素を含有している。

【0112】この蛍光体も、従来の蛍光体とは異なった発光スペクトルを有する新規な蛍光体であり、特にセキュリティが要求される分野において好適である。またこの蛍光体は大きさがほぼ揃っており、針状のものはほとんどなく丸みを有しており、組成物中での分散性が良好である。

【0113】前記第6、第11の本発明は、蛍光体が赤外線に対して吸収特性を有する例えばポリメチン系、アントラキノン系、ジチオール金属系、フタロシアニン

系、インドフェノール系、アゾ系色素などの有機物を担持させたNb、Yb、Erのグループから選択された1種以上の希土類含有有機物から構成されることにより、前記希土類が高速で読み取るに充分な蛍光出力を有し、かつ様々な励起波長により発光することができる。

【0114】すなわち、Nb、Yb、Erのグループから選択された1種以上を含有する蛍光体はそれぞれの成分で吸収および発光するが、希土類金属は一般に有機化合物に比較して光の吸収効率が低いため、赤外領域に吸収特性を有する有機化合物を加えて光の吸収効率を高くすることにより、希土類金属の発光強度をより向上させることができる。

【0115】また、担持させる有機物によって励起波長が異なることから、蛍光体へ照射する励起波長を種々変えることができる。

【0116】前記第7、第12、第13の本発明は、蛍光体が前記一般式(9)、(10)に示すように、光学活性元素として少なくともNbまたはYbを有し、その光学活性元素の他にMoまたはWの少なくとも1種の酸化物と、アルカリ土類金属とを含有している。

【0117】この蛍光体が、優れた耐水性を有する理由については、次のように考えられる。即ち、水に対する溶解度は、材料のアニオンとカチオンの結合が切れて、イオンが水和物になるために必要なエネルギーの大小、つまりアニオンとカチオンの結合力の大小で決まるのであるが、その結合力はイオンの荷数と配位数に関与している。従って同じアニオンを持つ塩で比較した場合、カチオンとしては1価のアルカリ金属より2価のアルカリ土類金属の方が結合力は強い。また、例えばアニオンを MoO_4^{2-} としたとき、Naは6配位、Caは8配位となり、 CaMoO_4 の方が Na_2MoO_4 より結合力が強い。

【0118】よって、同じアニオンに対しては、アルカリ土類金属をカチオンとした方が耐水性に関しては有利であり、希土類元素を付活した場合もその傾向は維持されているものと考えられる。

【0119】前記第8の本発明は、前記 $\text{T}_2\text{RO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で示される塩を含むフラックス材料に、NdまたはYbの少なくとも1種の光学活性元素と、MoまたはWの少なくとも1種の酸化物と、アルカリ土類金属とを入れて焼成した後、前記フラックス材料を溶剤で溶解して除去することを特徴とするものである。

【0120】この焼成によって作製される蛍光体の粒子サイズについては、従来品のように Na_2MoO_4 を母材として、焼成後に機械粉碎することによって粉末化した蛍光体と、本発明のように CaMoO_4 を母材として焼成後に粉碎することによって粉末化した蛍光体と、さらに焼成時に水溶性のフラックス材料を導入し、焼成後に水洗によってフラックスを除去した蛍光体とで粒子サイズを比較すると、従来品では細かいもので約 $5\mu\text{m}$ の

粒になっているのに対して、本発明品では約 $2\sim 5\mu\text{m}$ の1次粒子が2次凝集した微細粒子になっており、さらにフラックスを導入したものは $1\mu\text{m}$ 以下の超微細粒子になっている。

【0121】焼成による固相反応において、反応生成物(この場合は蛍光体)の粒子サイズを決める要因の一つは出発原料の粒子サイズである。原料の粒子サイズが小さいほど、反応生成物の粒子サイズは小さくなる。したがって、原料にはできるだけ粒子サイズの小さいものを選ぶべきである。

【0122】粒子サイズを決めるもう一つの要因は、固相反応を起こす原料間の接触面積である。この接触面積が大きいほど、固相反応の起こる機会が増え、粒成長は促進される。

【0123】例えば本発明品の CaMoO_4 母材のみの反応を考えた場合、固相反応は、 $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{MoO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaMoO}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ となる。(この場合、焼成温度は 750°C であり、 CaCO_3 の分解温度である 900°C より低い、若干分解して $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ のような反応が起こっている可能性はある。)

フラックス材料として焼成温度の 750°C よりも低い温度の 687°C に融点がある Na_2MoO_4 を用いると、固相反応を起こす。 CaCO_3 と MoO_3 は、溶解したフラックス中に分散されて、原料間の接触面積が下がる。このことにより粒成長は妨げられ、反応生成物の粒径は小さくなると考えられる。

【0124】発光強度については、例えばNdとYb共付活の蛍光体の場合、従来品の Na_2MoO_4 を母材とした蛍光体と、本発明品の CaMoO_4 を母材とした蛍光体と、さらに粒子サイズを $1\mu\text{m}$ 以下にした蛍光体とを、パルス光励起に対する発光出力で比較すると、従来品に対して本発明品は約80%、粒子サイズ $1\mu\text{m}$ 以下では約40%と低くなっている。

【0125】しかしながらこれらの発光強度でも、Si光検出器の感度を考慮した場合、実用上なら問題は無い。この発光強度の低下は、蛍光体の粒子サイズが従来品に対して小さいことに起因するものであり、母体材料の種類に起因するものではないからである。また、応答速度については、本発明品は従来品に対して同等以上である。

【0126】発光強度及び応答速度は、希土類元素の遷移確率が関係しており、遷移確率が大きいほど相対的に発光強度は高く、応答速度は速い。ところが、ここで光学活性元素として用いているNd及びYbにおける光学遷移は、f電子によるエネルギー準位間の遷移であり、波動関数の偶奇性からこれは禁制遷移である。

【0127】しかしながら結晶中においては、結晶場によってf軌道と逆の偶奇性をもつ準位が混ざり、f-f遷移がある程度許容となる。この許容度は、結晶場の対

称性が低いほど大きく、従って遷移確率も高い。例えば従来品の Na_2MO_4 は立方晶系であるのに対して、本発明の CaMO_4 は正方晶系であり、結晶の対称性は低い。よって、材料的にみて本発明品が従来品に比べて、発光強度及び応答速度が劣ることはない。

【0128】また応答速度は粒径には依存せず、遷移確率が高いと考えられる本発明品の方が若干速くなっている。

【0129】前記第16の本発明は、印刷層中の蛍光体粒子の含有率が1重量%を超えて30重量%未満であることから、印刷層の存在が目立たず、そのために潜像形成部材の外観を損ねたりすることがなく、セキュリティを付与するものに好適である。

【0130】前記第17の本発明は、印刷層の厚さを蛍光体粒子の粒子サイズの35倍以内に規制することにより、印刷層の存在が目立たず、そのために潜像形成部材の外観を損ねたりすることがなく、セキュリティを付与するものに好適である。

【0131】前記第18の本発明は、蛍光体微粒子を分散、保持するためのバインダとして、励起光ならびに蛍光に対する光透過率が80%以上のものを使用するから、印刷層への励起光の進入ならびに印刷層内で発した蛍光の外部への放射が効率的に行われる。そのため、蛍光の検出が確実であり、信頼性の向上が図れる。

【0132】前記第19の本発明は、蛍光体粒子が例えば紙などの微細な凹凸を有する繊維集合体上に付着しており、結局、印刷層表面に微細な凹凸が形成される。蛍光体粒子を含む印刷層を例えば合成樹脂フィルムなどのような平滑な面上に形成すると、印刷層表面も平滑となる。この平滑な印刷層に励起光を照射するとその一部が正反射して、蛍光体の活性化に関与しなくなるが、この発明のように蛍光体粒子を繊維集合体上に付着すれば励起光の正反射がほとんどなく、蛍光体の励起効率が高い。

【0133】前記第20の本発明は、印刷層の可視光吸収率が20%以下であるから、印刷層はほとんど無色、透明に近く、そのために潜像形成部材の外観を損ねたりすることがなく、セキュリティを付与するものに好適である。

【0134】前記第21の本発明は、ミラーの一部に発光素子からの励起光をほとんどすべて透過する透光部を設けることにより、従来のハーフミラーを使用するものに比較して、蛍光体への励起光量を増加することができ、蛍光体の活性が効果的に行われる。

【0135】さらにミラーによる蛍光の反射量が従来のハーフミラーを使用するものに比較して多い。そのため、蛍光の検出が確実であり、信頼性の向上が図れる。

【0136】前記第22の本発明は、発光素子から照射される励起光の放射パターンがバーコードの長手方向に長い楕円形になっているため、従来の円形の放射パター

ンに比較して（即ち、円形放射パターンの直径と楕円形放射パターンの短軸を同寸とした場合）に照射面積が増大する。そのため発光強度が大となり、蛍光の検出が確実であり、信頼性の向上が図れる。

【0137】前記第23の本発明は、潜像形成部材の搬送速度 v が、スリット部材のスリット開口長さ d と、蛍光体の立ち上がり時間 t_u との関係で規制されているため、読み取るべき情報（例えば1本のバーコード）だけを確実に、かつ時間的に無駄なく読み取ることができる。そのため読み取りの信頼性を向上するとともに、高速読み取りが可能となる。

【0138】前記第24の本発明は、潜像形成部材の搬送速度 v が、蛍光体を印刷した部分、例えばバーの間隔 l と、蛍光体の立ち下がり時間 t_d との関係で規制されているため、隣のバーの残光の影響がなく読み取るべき情報だけを確実に読み取り、信頼性が向上する。

【0139】前記第25の本発明は、第2の凸レンズと受光素子との間にスリット部材を配置することにより、潜像形成部材の厚さがある程度変更しても潜像形成部材の搬送が可能となり、スリット部材の損傷が防止できる。

【0140】前記第26の本発明は、発光素子として集光性ならびに指向性に優れた半導体レーザーダイオードを用い、その駆動回路としてオートマチックパワーコントロール機能を備えた回路を使用して、励起光をモニタしながら励起光の出力状態を制御しているため、励起光のパルス間隔ならびにパルス強度が一定しており、安定した光学読取装置が提供できる。

【0141】前記第27の本発明は、潜像形成部材の搬送速度 v と、スリット部材のスリット開口長さ d と、蛍光体の立ち上がり時間 t_u との関係が規定されているため、読み取るべき情報だけを確実に、かつ時間的に無駄なく読み取ることができ、高速読み取りシステムが提供できる。

【0142】前記第28の本発明は、潜像形成部材の搬送速度 v と、蛍光体を印刷した部分、例えばバーの間隔 l と、蛍光体の立ち下がり時間 t_d との関係が規定されているため、隣のバーの残光の影響がなく読み取るべき情報だけを確実に読み取り、信頼性の高い読み取りシステムが提供できる。

【0143】前記第29、30の本発明は前述のような構成になっており、物品の仕分けが自動的に効率よくかつ確実に行われる。

【0144】前記第31、32の本発明は、マークにおける導入部の長さをデータ部の連続部分より十分長く設定しているため、その導入部から発せられる蛍光の強度はデータ部に比較して十分に大きく且つ安定した状態であり、その検知条件ないしは環境に対応した強さを呈する。

【0145】更に、導入部はデータ部の走査開始位置の

10

20

30

40

50

37

直近に連続して設けられているため、データ部と一体になってデータ部の全域に亘ってそのコントラストを略一定に維持するように働き、データ部から放出される蛍光の強さもその全域に亘って均一に変化する。

【0146】そこで、導入部における蛍光の強度をまず検出し、その値を基準としてデータ部から発生される蛍光の強度を比較することにより、データ部に形成されたマーク内容が正確に判定できる。

【0147】前記第33、34の本発明は、光照射手段からマークに対して光を照射すると、そのマーク上における光照射位置からは反射光に加えて所定波長の蛍光が発生する。この反射光と蛍光とを含む入射光は、光学的

波手段によって蛍光と同一波長の光が選択的に取り込まれたあと、光電変換手段により電気信号に変換され、波形検出手段で更に信号処理が行われる。

【0148】波形検出手段では、入射光の振幅の大きさと蛍光の大きさとが個別に検出される。そこで入射光の強さに対応して変化する比較値を作成し、その比較値と検出値とを次のマーク判定手段において比較することにより、入射光それ自体の強弱変化に対応して比較値は自動的に最適値に設定される。

【0149】更に、信号入力判定手段において入射光の大きさを常時判定し、有為な入射光が検出されたときにはのみマーク判定手段における判定動作を開始させることにより、真正のデータのみが検出値と比較値として使用されるので、信頼性の向上が図れる。

【0150】前記第35、36の本発明は、光照射手段から所定のタイミングで断続する光をマークに照射すると、光の照射位置から光学的波手段に対して光が入射される。その光の中には、その波長分布はランダムであるが強度は略一定レベルの外部光と、波長分布は特定されるが強度は矩形波状に変化する反射光と、反射光の波長とは異なる特定波長であるが強度は光の照射に対して増減しながら変化する蛍光とが含まれる。

【0151】そこで、蛍光の波長の光を選択的に通過させる光学的波手段を用い、入射光中から蛍光以外の光成分を可及的に減衰させたあと、光電変換手段により光の強度を電気信号の強弱に変換する。

【0152】ここで、外部光の強度は略一定であり、反射光の強度自体は一定であるが周期的に断続する。一方、蛍光の成分は、図56(e)の実線で例示する如く、照射光に従って反射光と同一タイミングでその強度を増減させながら変化する。すなわち、蛍光の強度は、照射光のオフ時点の前後が発光および残光ともに最も強く、オン時点の前後が最も弱い。

【0153】そこで波形整形手段において、照射光の光照射時期とタイミングをとりながら、光の照射期間と90度位相がずれたタイミングでその期間の入力信号を反転増幅することにより、図56(f)のように、例えば発光および残光ともに強い半周期が正電圧の変化とし

38

て、弱い半周期が負電圧の変化として取り出される。

【0154】ところで、外部光と反射光の成分は正負ともに等しいのに対し、蛍光の成分は両者の差が最も大きくなるように信号を反転処理している。従って、次の低域通過型波手段を通過させることにより、外部光と反射光は共にキャンセルされるが、蛍光の成分が含まれていると、正負両信号の差が直流電圧として取り出される。そこでこの電圧を比較手段で設定値と比べ、有為な値であると判断されると、マーク位置を示すマーク信号を出力するのである。

【0155】前記第37ないし40の本発明において、アナログ再生信号のレベルや振幅は、潜像が形成される下地の物性によって大きく変動する。一方、このアナログ再生信号のレベルや振幅は、増幅部の増幅率を変更することによって適宜調整できる。そこで、増幅部の増幅率を受光部に入射する反射光の強度に応じて切り換え、アナログ再生信号のレベルを予め信号検出部に設定されたスライス信号レベルに合致させれば、下地の物性の如何に関係なく、常に一定レベルのスライス信号で所望の2値化信号を得ることができるので、各種の素材からなるワーク上に形成された潜像情報を、1台の読取装置にて高精度に読み取ることができる。

【0156】また、増幅部の増幅率を受光部に入射する反射光の強度及び蛍光の強度に応じて多段階に切り換えると、より高精度にアナログ再生信号のレベルをスライス信号のレベルに合致させることができるので、潜像信号の読み取りをより高精度に行うことができる。

【0157】一方、1つのワーク上に形成された一連の潜像から検出されるアナログ再生信号が部分的にレベル変動を伴う場合には、前記第1及び第2の各手段によっては、潜像情報を正確に読み取ることができない。

【0158】そこで、信号検出部に取り込まれたアナログ再生信号を、そのレベル変動に応じた2以上のスライスレベルを有する2以上のスライス信号でスライスすると、各レベルごとのアナログ再生信号の2値化信号が得られる。これらの各レベルごとの2値化信号の論理和をとれば、全体のアナログ再生信号に対応する2値化信号が得られる。よって、1つのワーク上に形成された一連の潜像から検出されるアナログ再生信号が部分的にレベル変動を伴う場合にも、潜像情報を正確に読み取ることができる。

【0159】また、これと同様の場合において、アナログ再生信号を2以上のスライス信号でスライスするのではなく、アナログ再生信号の各レベルに応じてその増幅率を調整し、特定のスライスレベルを有する1つのスライス信号でアナログ再生信号をスライスすることによっても、各レベルごとのアナログ再生信号の2値化信号を得ることができ、それらの論理和をとることによって、全体のアナログ再生信号に対応する2値化信号を得られる。

【0160】例えば高レベルのアナログ再生信号については、増幅率を低くして特定のスライス信号でアナログ再生信号をスライスする。このときには、低レベルのアナログ再生信号については、2値化がなされない。一方、低レベルのアナログ再生信号については、増幅率を高くして前記特定のスライス信号でアナログ再生信号をスライスする。このときには、高レベルのアナログ再生信号については、2値化がなされない。よって、これらの各2値化信号の論理和をとることによって、全体のアナログ再生信号に対応する2値化信号を得られる。

【0161】

【実施例】次に本発明の各実施例などを下記の項目に別けて説明する。

1. 蛍光体ならびに蛍光体組成物。
2. 蛍光体組成物の印刷方法ならびに潜像形成部材。
3. 光学読取装置ならびに光学読取システム。

1. [蛍光体ならびに蛍光体組成物]

蛍光体組成物例1

光学活性元素として少なくともネオジウム(Nd)を含む有機金属化合物、好ましくはネオジウム(Nd)とイッテルビウム(Yb)を含む有機金属化合物である。

【0162】この有機金属化合物中の有機物はカルボン酸類、ケトン類、エーテル類、アミン類のグループから選択された少なくとも1種の有機物である。

【0163】より具体的には、前記有機金属化合物として、桂皮酸ネオジウム、桂皮酸ネオジウム・イッテルビウム複合塩、安息酸ネオジウム・イッテルビウム複合塩、ナフトエ酸ネオジウム、ナフトエ酸ネオジウム・イッテルビウム複合塩のグループから選択された少なくとも1種の有機金属化合物である。なかでも桂皮酸とNdおよびYbからなるカルボン酸複合塩が好適である。

【0164】NdとYbの含有モル分率は、後述する図2の結果からNd:Yb=9.5:5~3:7の範囲で適宜選択され、特に発光強度の点から9:1~5:5の範囲が好ましい。

【0165】この蛍光体は、如何なる方法により合成してもよいが、M. D. Taylorらが報告した水溶液中でのイオン交換反応[J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1503-1511(1968)]、あるいはP. N. Kapoorらが報告した非極性溶媒中でのイソプロポキシドの離脱反応[Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., Vol. 17, 507-523(1987)]により合成するとよい。

【0166】この蛍光体は無機蛍光体とは異なり、分子中に例えばカルボン酸、 β -ジケトン、環状エーテル、環状アミンなどの有機物を有しており、特にカルボン酸の一種である桂皮酸が化学的安定性に優れているとともに、発光出力が他のものよりも大きいため好適である。

【0167】またこの蛍光体の平均一次粒子サイズは、

好都合なことに励起光である赤外線の高強度波長(810nm)のおおよそ80%以下、その蛍光体から発する光の高強度波長(980nm)のおおよそ70%以下である。この蛍光体は、無機蛍光体のような凝固な一次粒子を形成しているのではなく、蛍光体の結晶に損傷を与えることがないので、粉碎も容易であり、バインダとの分散時により細くなる。そしてインクジェットプリンタ用のインクを作る際に、バインダ中に安定して分散し沈降することがなく、ノズル詰まりや液滴の噴射性が低下するようなこともない。

【0168】蛍光体の具体的な製造例を示せば次の通りである。

【0169】桂皮酸1.24g(8.37mol)と水酸化ナトリウム0.37g(8.37mol)を各々120mlのイオン交換水に攪拌しながら加えて桂皮酸ナトリウム水溶液を得て、この水溶液を0.1N水酸ナトリウム水溶液でpH10に調整する。

【0170】これとは別に塩化ネオジウム6水和物0.50g(1.39mol)と塩化イッテルビウム6水和物0.54g(1.39mol)とを、50mlのイオン交換水に完全に溶解させる。この水溶液を前記桂皮酸ナトリウム水溶液に室温で攪拌しながら添加していくと沈澱生成物を得られる。

【0171】その後、0.1Nの塩酸で反応液をpH5になるように調整し、2時間攪拌して、得られた沈澱生成物をろ過、洗浄した後に120℃で5時間乾燥し、桂皮酸ネオジウム・イッテルビウム(1/1)複合塩が得られる。収量は1.62g(収率:93.1%)であった。

【0172】図1はGaAlAs発光ダイオードを励起源とした桂皮酸ネオジウム・イッテルビウム(1/1)複合塩の発光スペクトル図で、980nm付近で最大ピークを示している。

【0173】図2はNd/Ybのモル比と発光強度との関係を示す特性図で、同図に示すようにNd/Ybのモル比は9.5/5~3/7、好ましくは9/1~5/5で高い発光出力を有する。

【0174】桂皮酸ネオジウム・イッテルビウム複合塩の平均粒子サイズは0.2 μ mで、励起光の高強度波長(0.81 μ m)の約25%、発する蛍光の高強度波長(0.98 μ m)の約20%であり、励起光の高強度波長ならびに蛍光の高強度波長よりも非常に小さい。前記製造例において桂皮酸を安息香酸に変えた以外は同様の方法で安息香ネオジウム・イッテルビウム(1/1)複合塩を作ることもでき、この蛍光体の平均粒子サイズも励起光の高強度波長ならびに発する蛍光の高強度波長よりも小さい。

【0175】また他に、桂皮酸ネオジウム、ナフトエ酸ネオジウム、ナフトエ酸ネオジウム・イッテルビウム複合塩、安息酸ネオジウムなどの有機金属化合物からなる極微粒子

41

状の蛍光体も同様に使用できる。

【0176】これらの蛍光体の励起光の最高強度波長ならびに蛍光の最高強度波長はおおよそ $0.8\mu\text{m}$ (800nm)を越えているから、平均粒子サイズが $0.8\mu\text{m}$ 以下の蛍光体を使用すると、励起光の進入ならびに蛍光の放出が効果的に行われる。

【0177】図3は、励起光の照射状態と蛍光体の発光状態とを示す特性図である。図中の(a)はGaAlAs発光ダイオードの照射状態を示しており、 $2000\mu\text{sec}$ の間隔で断続的に励起光を照射している。

【0178】同図(b)は前述の製造例で得られた桂皮酸ネオジウム・イッテルビウム(1/1)複合塩の発光状態を示しており、励起光の照射を開始して発光強度が最高発光強度の90%に達するまでの立ち上がり時間 t_u が約 $100\mu\text{sec}$ である。また、励起光の照射を停止して残光の発光強度が最高発光強度から80%減衰するまでの立ち下がり時間 t_d が約 $50\mu\text{sec}$ であり、結局、立ち上がり時間 t_u ならびに立ち下がり時間 t_d がともに $200\mu\text{sec}$ 以内で、非常に応答性に優れている。

【0179】同図(b)は蛍光体が $\text{LiNd}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{P}_4\text{O}_{12}$ の場合の発光状態を示しており、立ち上がり時間 t_u が約 $1300\mu\text{sec}$ で、立ち下がり時間 t_d が約 $1000\mu\text{sec}$ で、立ち上がり時間 t_u ならびに立ち下がり時間 t_d がともに $200\mu\text{sec}$ を大幅に越えている。

【0180】前述のように蛍光体の立ち上がり時間 t_u が $200\mu\text{sec}$ 以内であると、励起光を照射して受光素子が蛍光を受光するまでの時間が非常に短く、従って蛍光体による潜像の読み取りが高速にできる。

【0181】また図4に示すように、蛍光体を用いてバーコードなどの印刷層18を形成した潜像形成部材10を搬送しながら光学読取装置25で前記コード情報を読み取る際、光学読取装置25中の発光素子から照射された励起光60で印刷層18中の蛍光体を活性化せしめ、その印刷層18から発した蛍光61を光学読取装置25中の受光素子で受光して、前記コード情報の読み取りができる。

【0182】なお32はスリット部材で、後で詳しく説明するように所定の印刷層18のみに励起光60を照射して、それからの蛍光61のみを受光するために光路上に設けられている。

【0183】このときの潜像形成部材10の搬送速度を v 、スリット部材32におけるスリット32aの搬送方向の長さを d 、蛍光体の立ち上がり時間を t_u としたとき、

$$t_u \leq d/v$$

の関係が成立するように構成すれば、搬送中の印刷層18の情報がスリット32aと対向している間に確実に読み取ることができる。もし、蛍光体の立ち上がり時間 t_u

42

が d/v よりも長いと、印刷層18が十分な発光強度になっていないままスリット32aの下を通過することになり、従って受光素子の出力が弱く、信頼性に問題がある。その点、前述の式が成立するような立ち上がり時間 t_u を有する蛍光体を使用すれば、情報の読み取りが確実である。また前にも述べたが立ち上がり時間 t_u の短い蛍光体を使用することにより、潜像形成部材10の搬送速度 v を上げて読み取りの高速化を図ることもできる。

10 【0184】さらに同図に示すように潜像形成部材10の搬送方向における印刷層18(例えばバー)の間隔を L 、蛍光体の立ち下がり時間を t_d としたとき、

$$t_d \leq L/v$$

の関係が成立するように構成すれば、コード情報の適正な読み取りが可能となる。もし立ち下がり時間 t_d が比較的長い蛍光体、換言すれば残光時間の比較的長い蛍光体を使用すると、搬送されて通過した1つ前の印刷層18からの残光も読み取ることになり、そのためコード情報の適正な読み取りができない。

20 【0185】これに対して蛍光体の立ち下がり時間 t_d が図3(b)のように極めて短い蛍光体を使用すると、前述のような弊害はなく、コード情報の適正な読み取りが可能となり、しかもバーの間隔 L を短くして、潜像形成領域を狭くすることも可能である。

【0186】この蛍光体の密度($\rho 1$)との間で、 $\rho 1/\rho 2 \leq 1.8$ の関係を満たす密度($\rho 2$)をもつ有機バインダを使用することにより、インク中での蛍光体微粒子の沈降が少なく、印刷層を形成した場合でも蛍光体微粒子がバインダの被膜の奥深くに隠れてしまい、励起光が容易に到達しないという問題が排除できる。

30 【0187】印刷層中におけるバインダの含有率は、5重量%以上必要である。それよりも少ないと蛍光体粒子の脱落があり、そのためにバーコードなどの印刷が不完全となり、適正な情報保持ができなくなる。このようなことから、バインダの含有率は5重量%以上必要である。

【0188】水溶性有機バインダとしては、例えばアクリル系樹脂および側鎖にエステル基またはポリエーテルを含有するアクリル樹脂などが使用される。その他、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、デンプン、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩なども使用できる。

40 【0189】非水溶性有機バインダとしては、例えばノボラック型フェノール、レゾール型フェノール、ロジン変性フェノール、アルキル変性フェノールなどのフェノール樹脂、水添化ロジン、およびそのポリエチレングリコールエステル、多価アルコールエステル、ロジングリセリンエステルなどのロジン樹脂などがある。

50 【0190】溶剤としては水、アルコール、ケトン、エ

43

ステル、エーテル、芳香族炭化水素系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤などが単独あるいは混合して用いられる。

【0191】また、導電性付与剤としての電解質には LiNO_3 、 LiCl 、 KCl 、 NaCl 、 KNO_3 などが使用される。

【0192】安定化剤としては、アルキルフタレート（例えばジオクチルフタレート、ジブチルフタレートなど）、アシルフタレート、グリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど）、グリコールエス

テルなどが単独もしくは混合して使用される。

【0193】消泡剤としては、シリコン系、シリカ・シ*

桂皮酸ネオジウム・イッテルビウム複合塩（平均粒子サイズ0.2 μm ）

フタロシアニンブルー
カチオン系アクリル樹脂
ポリエチレングリコール
ジオクチルフタレート
KCl
消泡剤
水
エタノール

80重量部
1重量部
20重量部
1重量部
0.5重量部
0.5重量部
0.4重量部
100重量部
20重量部

この組成物をサンドミルで1時間混合分散して、インクジェットプリンタ用インクを作成し、これを用いてインクジェットプリンタで紙上に印字した。

【0197】印字の状態を観察したところ、インクの滲み出しは見られず、高精度の青色の印字であった。

【0198】この印字を光学的に検出するため、波長970nm付近に最高強度波長を有する光を照射して励起し、シリコンフォトダイオード検出器で蛍光を受光して、読み取り速度4m/secで読み取り試験を100回行ったところ、100回とも印字情報を確実に検出することができた。

【0199】前記インク組成において、必要に応じてフタロシアニンブルー、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート、水、エタノールなどの添加量を増減したり、省略したりすることができる。

【0200】前記組成表にも記載されているように、溶剤に水を使用する場合に水ならびにそれと相溶性のある例えばアルコールなどの易揮発性有機液体を併用すると、蛍光体組成物の乾燥が速く、例えば紙などの上に蛍光体組成物を印刷するとき、それも特にインクジェットプリントのように溶剤量が多いときに効果的である。

【0201】前記インク組成において、カチオン系アクリル樹脂の添加量を種々変えて粘度の異なる多種類のインクを調整し、そのインクの粘度と、液滴の大きさの変化率ならびに印字した蛍光層の相対的な発光出力との関係を調べて、その結果を図5に示した。

【0202】この図から明らかなように、インクジェットプリンタ用インクの粘度が2~25cps、好ましく※50

44

*リコン系、金属石鹸、アמיד系、ポリエーテル系などが使用される。

【0194】染料を併用することもできる。染料としては、ダイレクトブラックGW、キャバミンブラックESA、ローダミンB、ローダミン7G、メチレンブルー、ダイレクトファーストオレンジ、コンプランチングリーンG、ミーリングイエローO、カチオンピンクFGなどがある。

【0195】インクジェットプリンタ用インクの具体的な組成例を示せば次の通りである。

【0196】

※は10~20cpsの範囲にあると、液滴の大きさの変化率が10%以下で均一な液滴が得られて印刷性に優れ、しかも十分な発光出力が得られる。なお、インクジェットプリンタ用インクの粘度が25cpsを超えると、印字ノズルの詰まりなどが発生して、印字がしにくくなる。

【0203】前記インク組成において、エタノールの添加量を種々変えて表面張力の異なる多種類のインクを調整し、そのインクの表面張力と液滴の大きさの変化率との関係を調べて、その結果を図6に示した。

【0204】この図から明らかなように、インクジェットプリンタ用インクの表面張力が23~40dyne/cm、好ましくは26~37dyne/cmの範囲にあると、液滴の大きさの変化率が小さく、インクジェットプリンタに必要な均一な液滴が得られて印刷性に優れている。

【0205】前記インク組成において、電解質（KCl）の添加量を種々変えて比抵抗の異なる多種類のインクを調整し、そのインクの比抵抗と液滴の大きさの変化率との関係を調べて、その結果を図7に示した。

【0206】この図から明らかなように、インクジェットプリンタ用インクの比抵抗が2000 Ωcm 以下、好ましくは1500 Ωcm 以下の範囲にあると、液滴の大きさの変化率が小さく、インクジェットプリンタに必要な均一な液滴が得られて印刷性に優れている。なお、インクジェットプリンタ用インクの比抵抗が2000 Ωcm を超えると、特に荷電偏向印字方式の場合には液滴の偏向制御が困難となり、印字が欠けたり、曲がったりし

て、印字品質の低下をきたす。

【0207】前記インク組成において、KClの他にKOHの添加し、その添加量を種々変えてpHの異なる多種類のインクを調整して、そのインクのpHと分散安定性との関係を調べて、その結果を図8に示した。なお、分散安定性は、得られたインクジェットプリンタ用インクを一週間放置した後の上澄みのできかたを全体に対する割合で表した。

【0208】この図から明らかなように、インクジェットプリンタ用インクのpHが4.5~10、好ましくは5~7の範囲にあると、インクの分散性ならびにその後の安定性が非常に良好である。なお、インクジェットプリンタ用インクのpHが4.5未満であったり、あるいは10を超えると、インク中の顔料などが凝集する傾向にある。

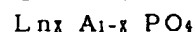
【0209】このように本発明のインクジェットプリンタ用インクは、粘度を2~25cps、表面張力を23~40dyne/cm、比抵抗を2000Ωcm以下、pHを4.5~10に規制することにより、分散安定性が良好で、印刷時の滲み出しがなく、印刷性に優れ、発

光出力の大きいものが得られる。

【0210】蛍光体組成物例2
Nd, Yb, Erのいずれか1種以上の元素を含む含酸素酸塩化合物からなる蛍光体。この含酸素酸塩化合物としては、具体的にはバナジン酸塩化合物、リン酸塩化合物、ホウ酸塩化合物、モリブデン酸塩化合物ならびにタングステン酸塩化合物などがあるが、その中でも特にリン酸塩化合物は耐薬品性に優れているため賞用できる。

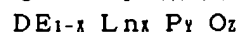
【0211】より具体的には下記の一般式(1)、(2)を有するリン酸塩からなる赤外発光蛍光体がある。

【0212】一般式(1)



式中LnはNd, Yb, Erのグループから選択された少なくとも1種の元素、AはY, La, Gd, Bi, Ce, Lu, In, Tbのグループから選択された少なくとも1種の元素、Xは0.01~0.99の範囲の数値。

【0213】一般式(2)



式中DはLi, Na, K, Rb, Csのグループから選択された少なくとも1種の元素、EはY, La, Gd, Bi, Ce, Lu, In, Tbのグループから選択された少なくとも1種の元素、LnはNd, Yb, Erのグループから選択された少なくとも1種の元素、Xは0.01~0.99の範囲の数値、Yは1~5の範囲の数値、Zは4~14の範囲の数値。

【0214】なお、一般式(2)のDは必ずしも必要ではない。また、一般式(2)中のX, Y, Zの値は現在のところ明確には把握されておらず、おおよそ前述の範

囲であると推測される。

【0215】これら蛍光体の具体的な製造例(試料1~14)ならびに比較例(試料15)における仕込み原料の割合と焼成時間、それによって製造された赤外発光蛍光体の組成および粒子サイズを図9ないし図12に示す。

【0216】図9、10に示す仕込み原料は各温度で2時間焼成した後、熱水ならびに1モルの硝酸で処理して未反応物質を除去することにより赤外発光蛍光体を得た。

【0217】図11、12から明らかなように本発明の実施例で得られた蛍光体の粒子は比較例のもの(6μm)に比較して小さく4μm以下であり、中には1μm以下の極小の微粒子のものもあり、前述のように励起光の最高強度波長ならびに(あるいは)発する蛍光の最高強度波長よりも小さい物もある。

【0218】また蛍光体粒子を走査型電子顕微鏡で観察してみると、粒子の形状ならびに大きさが全体的に揃っており、粒子形状は針状ではなく、河原の石ころのような形状をしている。

【0219】本発明の実施例に係る試料1、試料7ならびに比較例である試料15の発光スペクトルをそれぞれ図13、図14、図15に示す。図13に示す試料1の場合は励起波長は0.81μm(810nm)、蛍光波長は0.98μm(980nm)であるのに対して、平均粒子サイズは0.6μmであるから、励起波長ならびに蛍光波長よりも小さい極小の微粒子である。図14に示す試料7の場合は蛍光波長は1.59μmであるのに対して、平均粒子サイズは1.0μmであるから、蛍光波長よりも小さい極小の微粒子である。

【0220】蛍光体組成物を構成する他の例えばバインダーや溶剤などは蛍光体組成物1で述べたものと同様であるので、それらの説明は省略する。

【0221】蛍光体組成物3

光学活性元素としてFeおよびErを含有し、他にSc, Ga, Al, In, Y, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素を含有した蛍光体を使用する。

【0222】より具体的には、下記の一般式(3)~

(5)を有する赤外発光蛍光体を使用する。

【0223】一般式(3) $\text{G}_3 \text{J}_5 \text{O}_{12}$

一般式(4) GJO_3

一般式(5) $\text{G}_2 \text{J}_4 \text{O}_{12}$

但し式中GはY, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Erからなり、JはSc, Ga, Al, Inのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Feからなる。

【0224】前記一般式(3)~(5)を有する蛍光体が単独で、または混合物の形で使用される。

【0225】さらに具体的には、下記のような赤外発光

蛍光体である。

- 【0226】①. $\text{Er}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{Fe}_{1.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12}$
 ②. $\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Ga}_{3.5}\text{O}_{12}$
 ③. $\text{Er}_{0.2}\text{Lu}_{2.8}\text{Fe}_{2.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12}$
 ④. $\text{Er}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_3$
 ⑤. $\text{Er}_{0.02}\text{La}_{0.98}\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$

つぎにこれら蛍光体の具体的な製造例について説明する。

【0227】図16に示す重量(g)の仕込み原料を乳鉢で十分に混合した後、図中の条件で焼成し、その後熱水と2モルの硝酸により未反応物を取り除いて各々の赤外発光蛍光体を得た。

【0228】前記試料16である $(\text{ErY})_3(\text{FeAl})_5\text{O}_{12}$ の発光スペクトルを図17に示す。また、Geフォトダイオードの分光感度特性を図18に、InGaAsフォトダイオードの分光感度特性を図19に、それぞれ示す。

【0229】図17に示すようにErを含有した蛍光体の発光スペクトルのピークは約1540nmにあり、これに対して図18に示すGeフォトダイオードならびに図19に示すInGaAsフォトダイオードは、波長1400~1600nmの範囲で高い感度を有するから、この種の受光素子として好適であり、読取速度を高速にしてもバーコードパターンのような微細なマークの読み取りが確実であるという特長を備えている。

【0230】なお、その他にPbSフォトダイオード(受光感度:約600~1800nm)、PbSeフォトダイオード(受光感度:約1000~4500nm)なども使用可能である。

【0231】前述のような吸収ならびに発光スペクトル特性は、光学活性元素としてFeおよびErを含有した他の赤外発光蛍光体においても同様に得られる。

【0232】蛍光体組成物4

光学活性元素としてYbを含有しており、この光学活性元素の他にSc, Ga, Al, In, Y, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素を含んだ蛍光体を使用する。

【0233】更に詳細には、下記の一般式(6)~(8)を有する蛍光体を使用する。

【0234】一般式(6) $\text{L}_3\text{M}_5\text{O}_{12}$

一般式(7) LMO_3

一般式(8) $\text{L}_2\text{M}_4\text{O}_{12}$

但し式中LはY, Bi, Ce, Gd, Lu, Laのグループから選択された少なくとも1種の元素と、Ybからなり、MはSc, Ga, Al, Inのグループから選択された少なくとも1種の元素からなる。

【0235】前記一般式(6)~(8)を有する蛍光体が単独で、または混合物の形で使用される。

【0236】さらに具体的には、下記のような赤外発光蛍光体である。

【0237】

- ①. $\text{Yb}_{0.3}\text{Y}_{2.7}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (試料21)
 ②. $\text{Yb}_{0.2}\text{Gd}_{2.8}\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{12}$ (試料22)
 ③. $\text{Yb}_{0.4}\text{Y}_{2.6}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (試料23)
 ④. $\text{Yb}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{AlO}_3$ (試料24)
 ⑤. $\text{Yb}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{O}_3$ (試料25)

図20に示す重量(g)の仕込み原料を乳鉢で十分に混合した後、図中の条件で焼成し、その後熱水と2モルの硝酸により未反応物を取り除いて各々の赤外発光蛍光体を得た。

【0238】前記試料21である $\text{Yb}_{0.3}\text{Y}_{2.7}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の吸収発光スペクトルを図21に示す。

【0239】この図から明らかなようにこの蛍光体は、910~950nm付近で光吸収ピークを有し、その付近の波長を有する光を照射することにより、蛍光体が励起され、約1030nm付近にピークを有する蛍光を放出する。

【0240】図22は、蛍光体 $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 中のYbのモル分率(X)の値を種々変えた場合の蛍光体の発光強度の変化を測定した図である。

【0241】この図から明らかなように、蛍光体 $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 中のYbのモル分率Xが0.7を超えると発光強度は弱くなる傾向にあるから、モル分率Xは0.05~0.7、好ましくは0.1~0.5、さらに好ましくは0.2~0.45の範囲に規制すると、高い発光強度が得られることが分かる。

【0242】前記 $\text{Yb}_{0.3}\text{Y}_{2.7}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の粒子の表面状態は走査型電子顕微鏡で観察してみるとギザギザがなく滑らかで、極端に大きい物や小さい物がなく形状ならびに大きさがほぼ揃っており、丸みを有し果実状をしている。そして粒子サイズが1~3 μm のものが全体の60重量%以上(約80重量%)の粒度分布を有し、蛍光体粒子の平均形状比率(短軸/長軸)が2.0以下であって、極端に細長い針状のものはなく丸みのある物が多く、バインダー中での分散性が良好である。

【0243】蛍光体組成物例5

例えば波長が700~1000nmの範囲の赤外線に対して吸収特性を有する有機物を担持させた、Nb, Yb, Erのグループから選択された1種以上の希土類含有有機物からなる蛍光体を使用する。

【0244】具体的には前記有機物は、ポリメチン系、アントラキノン系、ジチオール金属系、フクロシアニン系、インドフェノール系、アゾ系色素のグループから選択された1種以上の有機物である。

【0245】より具体的には、前記ポリメチン系色素としては、例えばコダック・ラボラトリーズ・ケミカルズ社製の商品名IR-125、IR-140、日本化薬社製の商品名IR-820Bなどがある。アントラキノン

系色素としては、例えば日本化薬社製の商品名IR750などがある。ジチオール金属塩系色素としては、例えば三井東圧社製の商品名テトラブチルホソホニウムビス(1,2-ベンゼンチオラート)ニコレート(Ⅲ)などがある。フクロシアニン系色素としては、例えばZn-ナフタロシアニンなどがあり、他にインドフェノール系色素やアゾ系色素が挙げられる。これらの中でも、単位重量当りの発光強度が大きい点から前記商品名IR125、IR140、IR750およびIR820Bを用いるのがより好ましい。

【0246】このような赤外領域の光に対して吸収特性を有する有機物を前記希土類に担持させることにより、高速読み取り時の発光強度を希土類単体よりさらに増加できる理由は以下によるものと考えられる。

【0247】即ち、赤外領域の光に対して吸収特性を持つ有機物が吸収したエネルギーを基底状態に戻す過程で、Nb、YbおよびErから選ばれた1種以上の希土類含有有機物にトランスファーすることにより、これら希土類の蛍光作用を増感するために起きる現象と考えられる。

【0248】この増感作用を有する有機物を担持することができる蛍光体としては、Nb、YbおよびErのグループから選ばれた1種以上の希土類を有していれば良く、他の元素が添加されてもななら問題ない。

【0249】また、Nb、YbおよびErのグループから選ばれた1種以上の希土類含有有機物は、有機物として希土類と錯体あるいは塩を形成するものであれば如何なるものでもよい。例えば安息香酸、アニス酸、トルイル酸、桂皮酸、ラウリン酸等の有機カルボン酸、ベンゾトリフルオロアセトン、テノイルトリフルオロアセトン等のβ-ジケトン、15-クラウン-5、18-クラウン-6等の環状エーテル等が列挙できる。

【0250】これら中でも、担持させる有機物は殆ど芳香環あるいは複素環を有しており、Nb、YbおよびErのグループから選ばれた1種以上の希土類含有有機物中の有機物が芳香族カルボン酸であれば、その有機物とNb、Yb、Erから選ばれた1種以上の希土類との相互作用がより強くなり、担持能力が一層増加する。

【0251】この希土類含有有機物の合成方法は、特に限定されるものではないが、例えばNb、Yb、Erから選ばれた1種以上の希土類含有芳香族カルボン酸の合成は、前述したM. D. Taylorらが既に報告した水溶液中でのイオン交換反応あるいはP. N. Kapoorらが報告した非極性溶媒中でのイソプロポキシドの脱水反応により合成することが可能である。

【0252】赤外領域の光に対して吸収特性を持つ有機物のNb、Yb、Erから選ばれた1種以上の希土類含有有機物に対する量は、特に限定されないが0.001~10重量%が好ましい。有機物の含有率が0.001重量%より少なければ励起光源の吸収率が低く、その結

果、希土類含有有機物の発光が弱くなる。一方、有機物の含有率が10重量%より多ければ、赤外領域の範囲に吸収特性を持つ有機物の濃度が高くなり、有機物どうしでエネルギーの交換を行うこととなり、その結果、希土類含有有機物の発光が弱くなる。

【0253】この有機物を担持した赤外蛍光体をインクとして用いる場合、バインダーとしては一般に使用するものを用いることができるが、有機物の担持性の観点から、特にポリビニルアルコール(PVA)またはアクリル樹脂が好ましい。

【0254】溶媒は必要に応じて使用しても良く、使用できる溶剤としては水、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類が単独もしくは混合して用いられる。

【0255】赤外蛍光体インク組成物を種々の印刷方式で適用する場合に応じて、分散剤、消泡剤、界面活性剤、保湿剤および電導性付与剤等を用いても良い。さらに必要に応じて、各種顔料、蛍光染料等を併用しても良い。

【0256】蛍光体の具体的な製造例を示せば次の通りである。

【0257】(実施例1) 桂皮酸ネオジウム・イッテルビウム複合塩1重量部を水20重量部に懸濁させ、攪拌しながら、0.005重量部のアントラキノン系色素(日本化薬社製 商品名IR750 吸収波長のピーク: 750nm)をDMF1重量部に溶かした溶液を滴加し、1時間攪拌後に濾過、乾燥して赤外発光蛍光体を得た。

【0258】(実施例2) 桂皮酸イッテルビウム1重量部を水20重量部に懸濁させ、攪拌しながら、0.003重量部のポリメチン系色素(日本化薬社製 商品名IR-820B 吸収波長のピーク: 820nm)をDMF1重量部に溶かした溶液を滴加し、1時間攪拌後に濾過、乾燥して赤外発光蛍光体を得た。

【0259】(実施例3) 安息香酸イッテルビウム1重量部を水20重量部に懸濁させ、攪拌しながら、0.003重量部のポリメチン系色素(日本化薬社製 商品名IR820B 吸収波長のピーク: 820nm)をDMF1重量部に溶かした溶液を滴加し、1時間攪拌後に濾過、乾燥して赤外発光蛍光体を得た。

【0260】(比較例1) $\text{LiNd}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{P}_4\text{O}_{12}$ をボールミルで粉砕して赤外発光蛍光体を得た。

【0261】(比較例2) 前記実施例1でアントラキノン系色素(商品名IR750)を使用しなかった以外は、実施例1と同様にして赤外発光蛍光体を得た。

【0262】《高速読取試験》前記実施例1~3および比較例1、2で得られた赤外発光蛍光体を、各々直径5mm、厚み2mmの円盤状に成形した。高速読取試験方法は、試料を8m/secの速度で走査して、市販品のGaAlAs発光ダイオードで、実施例1~3の蛍光体については使用した有機物の励起波長に対応させて波長

の異なる励起光を照射し、970nmの発光を検知するSi-PIN光検出器で検出した。なお、検出器の前に光学フィルター（富士写真フィルム社製 商品名IR-94）を置いた。この高速読取試験の結果、次に表1に*

*示す。

【0263】

【表1】

【表1】

	励起波長 (nm)	相対強度 (%)
実施例1	760	700
実施例2	800	650
実施例3	760	800
比較例1	800	検出不能
比較例2	800	100

【0264】次に、蛍光体とバインダーを用いて常法により、インクを作製した。 ※【0265】（実施例4）

桂皮酸ネオジム・イッテルビウム複合塩 1重量部
アントラキノン系色素（商品名 IR750） 0.005重量部
PVA 4重量部
水/EtOH (8/2) 20重量部

この組成のものをボールミルで24時間分散してインクを作製し、これをインクジェットプリンターに装填して潜像を印刷により形成した。

★【0267】（比較例4）前記実施例4においてアントラキノン系色素（商品名 IR750）を使用しない以外は同様の方法で潜像を形成した。但し、励起波長を760nmの場合を（a）、800nmの場合を（b）とした。

【0266】（比較例3）前記実施例4において桂皮酸ネオジム・イッテルビウム複合塩を使用しない以外は同様の方法で潜像を形成した。

★【0268】（実施例5）

桂皮酸イッテルビウム 1重量部
ポリメチン系色素（商品名 IR820） 0.003重量部
PVA 4重量部
水/EtOH (8/2) 20重量部

この組成のものをボールミルで24時間分散してインクを作製し、これをインクジェットプリンターに装填して潜像を印刷により形成した。

☆同様の方法で潜像を形成した。

【0269】（比較例5）前記実施例5においてポリメチン系色素（商品名 IR820）を使用しない以外は☆

【0270】（比較例6）前記実施例5において桂皮酸イッテルビウムを使用しない以外は同様の方法で潜像を形成した。

【0271】（実施例6）

安息香酸イッテルビウム 1重量部
ポリメチン系色素（商品名 IR820） 0.005重量部
PVA 4重量部
水/EtOH (8/2) 20重量部

この組成のものをボールミルで24時間分散してインクを作製し、これをインクジェットプリンターに装填して潜像を印刷により形成した。

◆【0272】（比較例7）前記実施例6においてポリメチン系色素（商品名 IR820）を使用しない以外は

◆50 同様の方法で潜像を形成した。

【0273】(比較例8)前記実施例6において安息香酸イッテルビウムを使用しない以外は同様の方法で潜像を形成した。

【0274】《高速読取試験》前記実施例4～6および比較例3～7で得られた印刷物の高速読取試験を行った。高速読取試験方法は、各試料を8m/secの速度で走査して、市販品のGaAlAs発光ダイオードで、実施例4～6、比較例3、6及び8の印刷物については*

*使用した有機物の励起波長に対応させて波長の異なる励起光を照射し、970nmの発光を検知するSi-PIN光検出器で検出した。但し、検出器の前に光学フィルター(富士写真フィルム製 商品名IR-94)を置いた。その高速読取試験の結果を次の表2に示す。

【0275】

【表2】

【表2】

		励起波長 (nm)	相対強度 (%)
実施例 4		760	100
実施例 5		800	100
実施例 6		800	120
比較例 3		760	30
比較例 4	(a)	760	検出不能
	(b)	800	40
比較例 5		800	20
比較例 6		800	10
比較例 7		800	10
比較例 8		800	40

【0276】前記表1ならびに表2から明かなように、実施例1～3で得られた蛍光体は、比較例1、2で得られた蛍光体に比較し、高速読み取りにおいて充分な発光出力が得られる。また、実施例1～3で得られた蛍光体は、様々な励起波長により発光することができる。

【0277】前記実施例4～6で得られたインクは、インクジェットプリンター用に好適である。

【0278】蛍光体組成物例6

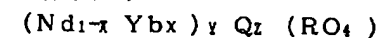
光学活性元素としてNdまたはYbの少なくとも1種と、MoまたはWの少なくとも1種の酸化物と、アルカリ土類金属とで構成された塩を母体材料とすることにより、蛍光体の耐水性を高めたものである。

【0279】MoまたはWの少なくとも1種の酸化物に※50

※に対する光学活性元素の原子比率sは $0 < s \leq 2$ とするのが好ましく、また前記酸化物に対するアルカリ土類金属の原子比率tは $0 < t \leq 3$ であることが望ましい。

【0280】より具体的には、その蛍光体は次の一般式(9)を有する化合物である。

一般式(9)

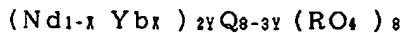


式中QはCa、Mg、Sr、Baのグループから選択された少なくとも1種の元素、RはMo、Wのグループから選択された少なくとも1種の元素、Xは0～1の範囲の数値、Yは0を超え1未満の数値、Zは0を超え1以下の数値。

【0281】またはその蛍光体は、次の一般式(10)

を有する化合物である。

一般式(10)



式中QはCa, Mg, Sr, Baのグループから選択された少なくとも1種の元素、RはMo, Wのグループから選択された少なくとも1種の元素、Xは0~1の範囲の数値、Yは0を超え8/3の範囲の数値。

【0282】なお式中のX及びYの値は、それぞれ0.02 ≤ X ≤ 0.6 及び 1/3 ≤ Y ≤ 5/3 の範囲とするのが望ましい。Xの値が0.02未満では発光を担う発光中心のYb濃度が低くなり、Xの値が0.6を超えると励起光を吸収する増感材のNd濃度が低くなり、何れも発光強度が低下する場合がある。また、Yの値が1/3未満では光学活性元素であるNd, Yb濃度が低くなり、Yの値が5/3を超えるとNd, Yb濃度が高くなり濃度消光を起こし、発光強度が低下する場合もある。

【0283】アルカリ土類金属としてはCa, Mg, Sr, Baが挙げられるが、中でもCaが望ましい。このアルカリ金属元素の含有率は、10原子%以下に規制するのが望ましい。また、式中のRとして特にMoを用いることが望ましい。

【0284】この蛍光体の製造にあたっては、NdまたはYbの少なくとも1種の光学活性元素と、MoまたはWの少なくとも1種の酸化物と、アルカリ土類金属とを混合し、これをT₂RO₄ · nH₂O (ただしTはLi, Na, Kのグループから選択された少なくとも1種の元素、RはMo, Wのグループから選択された少なくとも1種の元素、nは0以上の数値)で示される塩を含むフラックス材料に入れて、これを焼成した後フラックス材料を溶剤で溶解して除去することにより、粒子サイズを極微細化することができる。

【0285】フラックス材料のTとしてはとりわけNaが、またフラックス材料のRとしてはMoが望ましい。

【0286】フラックス材料の蛍光体材料に対する混合モル比は1以上10以下とすればよい。混合モル比が1未満ではフラックス材料としての効果が低く、赤外発光蛍光体の粒径を微細化しにくいし、逆に混合モル比が10を超えると材料費やるつぼの大きさなどで、コストが高くなる。

【0287】この方法で得られた蛍光体は、平均粒子サイズが1μm以下の極微細粒子で、インクジェットプリンターやインクリボン等の印刷法にも適する。

【0288】この蛍光体の特質としては、励起光の照射を止めた後の残光が発光出力の10%になるまでの時間が500μsec以内であり、1msec周期のパルス光励起で発光を識別したり、0.5m/sec以上の走行速度で発光を識別するシステムに好適である。

【0289】またこの蛍光体は、水に20時間浸漬した時の水に対する溶解度が2重量%以下であるという優れた

た耐水性を有している。

【0290】このような蛍光体は、これを分散、保持する透明なバインダーに分散させたインクをテープ状基材に塗布することによって、容易に熱転写インクリボンにすることもでき、またインクジェットプリンター用のインクとして用いることもできる。さらにこの蛍光体は優れた耐水性を有することから、塗料として利用することもできる。

【0291】前記バインダーとしては、ワックス、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、カーボネート等の樹脂が使用できる。また、必要に応じて可塑剤、界面活性剤などを適宜添加してもよい。

【0292】この蛍光体の耐水性について本発明者らが実験によって確認したところによれば、例えば母体材料のアニオンがMoO₄²⁻である場合、従来品のようにカチオンをアルカリ金属であるNa⁺とした母材Na₂MoO₄に希土類元素を付活した蛍光体と、本発明のようにカチオンをアルカリ土類金属であるCa²⁺とした母材CaMoO₄に希土類元素を付活した蛍光体とで、水に対する溶解度を比較すると、従来品ではわずか20時間程度水に浸漬させただけで蛍光体の約10重量%が溶解するのに対して、本発明品では500時間浸漬後もほとんど溶解しないという優れた耐水性を有している。

【0293】次に具体例について説明する。

(1) 粉末原料の作製

次に示す要領で10種類の蛍光体を作製し、粉末の粒子の形態、平均粒子サイズ(平均粒径)、蛍光体の発光波長、励起光を止めた後の残光が発光出力の10%になるまでの残光時間、及び蛍光体100重量部を水に浸漬し500時間経過後に取り出して乾燥したときの重量を図り百分率で表した回収率について測定し、その結果を後の表3に示す。

【0294】(実施例7) Nd₂O₃を0.9モル、Yb₂O₃を0.1モル、CaCO₃を5モル、MoO₃を8モル採取して、これを十分に混合粉碎し、アルミナ製るつぼに移して電気炉に入れ、約180℃/hrの昇温速度で750℃に昇温し、750℃で2時間焼成した。焼成終了後冷却し、乳鉢で粉碎して、蛍光体Nd_{1.8}Yb_{0.2}Ca₅(MoO₄)₈を得た。

【0295】(実施例8) Nd₂O₃を0.9モル、Yb₂O₃を0.1モル、CaCO₃を21モル、MoO₃を24モル採取して、これを十分に混合粉碎し、アルミナ製るつぼに移して電気炉に入れ、約180℃/hrの昇温速度で750℃に昇温し、750℃で2時間焼成した。焼成終了後冷却し、乳鉢で粉碎して、蛍光体Nd_{1.8}Yb_{0.2}Ca₂₁(MoO₄)₂₄を得た。

【0296】(実施例9) Nd₂O₃を4.5モル、Yb₂O₃を0.5モル、CaCO₃を9モル、MoO₃を24モル採取して、これを十分に混合粉碎し、アルミ

57

ナ製るつばに移して電気炉に入れ、約180℃/hrの昇温速度で750℃に昇温し、750℃で2時間焼成した。焼成終了後冷却し、乳鉢で粉碎して蛍光体 $\text{Nd}_3\text{YbCa}_9(\text{MoO}_4)_2$ を得た。

【0297】(実施例10) Nd_2O_3 を4.5モル、 Yb_2O_3 を0.5モル、 CaCO_3 を9モル、 WO_3 を24モル採取して、これを十分に混合粉碎し、アルミナ製るつばに移して電気炉に入れ、約250℃/hrの昇温速度で1000℃に昇温し、1000℃で2時間焼成した。焼成終了後冷却し、乳鉢で粉碎して赤外発光蛍光体 $\text{Nd}_3\text{YbCa}_9(\text{WO}_4)_2$ を得た。

【0298】(実施例11) Nd_2O_3 を1モル、 CaCO_3 を21モル、 MoO_3 を24モルを採取して、これを十分に混合粉碎し、アルミナ製るつばに移して電気炉に入れ、約180℃/hrの昇温速度で750℃に昇温し、750℃で2時間焼成した。焼成終了後冷却し、乳鉢で粉碎して蛍光体 $\text{Nd}_2\text{Ca}_{21}(\text{MoO}_4)_2$ を得た。

【0299】(実施例12) Nd_2O_3 を0.9モル、 Yb_2O_3 を0.1モル、 CaCO_3 を5モル、 MoO_3 を8モル採取して、これに粉末フラックス原料として $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をモル比1:8で十分に混合粉碎し、アルミナ製るつばに移して電気炉に入れ、約180℃/hrの昇温速度で750℃に昇温し、750℃で2時間焼成した。焼成終了後冷却し、純水中で1時間超音波洗浄をしてフラックス材料を除去し、120℃で2時間乾燥させて蛍光体 $\text{Nd}_{1.8}\text{Yb}_{0.2}\text{Ca}_5(\text{MoO}_4)_8$ を得た。

【0300】この蛍光体の発光スペクトルを図23に、パルス光励起に対する応答波形を図24に、この蛍光体の粒子構造の写真を図25にそれぞれ示す。

【0301】また蛍光体100重量部を水に浸漬し500時間経過後に取り出して乾燥した蛍光体の発光強度、応答速度及び粒子形状に変化はなかった。さらにこの蛍光体を1Nの NaOH 及び CH_3COOH に24時間浸漬した時の溶解度は0.9重量%であり、浸漬液から取り出して乾燥した蛍光体の発光強度、応答速度及び粒子

58

形状に変化はなかった。

【0302】(実施例13) Nd_2O_3 を0.9モル、 Yb_2O_3 を0.1モル、 CaCO_3 を5モル、 MoO_3 を8モル採取して、これに粉末フラックス原料として $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をモル比1:6で十分に混合粉碎し、アルミナ製るつばに移して電気炉に入れ、約180℃/hrの昇温速度で750℃に昇温し、750℃で2時間焼成した。焼成終了後冷却し、純水中で1時間超音波洗浄をしてフラックス材料を除去し、120℃で2時間乾燥させて蛍光体 $\text{Nd}_{1.8}\text{Yb}_{0.2}\text{Ca}_5(\text{MoO}_4)_8$ を得た。

【0303】(実施例14) Nd_2O_3 を0.9モル、 Yb_2O_3 を0.1モル、 CaCO_3 を5モル、 MoO_3 を8モル採取して、これに粉末フラックス原料として K_2WO_4 をモル比1:6で十分に混合粉碎し、アルミナ製るつばに移して電気炉に入れ、約180℃/hrの昇温速度で750℃に昇温し、750℃で2時間焼成した。焼成終了後冷却し、純水中で1時間超音波洗浄をしてフラックス材料を除去し、120℃で2時間乾燥させて蛍光体 $\text{Nd}_{1.8}\text{Yb}_{0.2}\text{Ca}_5(\text{MoO}_4)_8$ を得た。

【0304】(比較例9) Nd_2O_3 を0.9モル、 Yb_2O_3 を0.1モル、 Na_2CO_3 を5モル、 MoO_3 を8モル採取して、これを十分に混合粉碎し、アルミナ製るつばに移して電気炉に入れ、約160℃/hrの昇温速度で650℃に昇温し、650℃で2時間焼成した。焼成終了後冷却し、乳鉢で粉碎して蛍光体 $\text{Nd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Na}_5(\text{MoO}_4)_4$ を得た。

【0305】(比較例10) Nd_2O_3 を0.2モル、 Yb_2O_3 を0.2モル、 Y_2O_3 を0.6モル、 LiH_2PO_4 を12モル採取して、これを十分に混合粉碎し、アルミナ製るつばに移して電気炉に入れ、700℃で2時間焼成した。焼成終了後冷却し、1Nの HNO_3 で酸洗し、さらに純水で水洗した後、乾燥させて蛍光体 $\text{Nd}_x\text{YbyY}_{1-x-y}\text{PO}_4$ を得た。

【0306】

【表3】

【表3】

	蛍光体の粒子の形態	平均粒径 (μm)	発光波長 (nm)	残光時間 (μs)	回収率 (%)
実施例7	粒状粉末の凝集体	3	980	370	98
実施例8	粒状粉末の凝集体	2	980	500	99
実施例9	粒状粉末の凝集体	1	980	240	97
実施例10	粒状粉末の凝集体	4	980	340	97
実施例11	粒状粉末の凝集体	3	890と1060	140	99
実施例12	凝集のない顆粒状	0.7	980	310	99
実施例13	凝集のない顆粒状	0.8	980	360	99
実施例14	凝集のない顆粒状	0.7	980	360	98
比較例9	凝集のない角形状	10	980	650	86
比較例10	凝集のない角形状	1	980	1500	98

【0307】この表3より明らかなように、従来の蛍光体では応答速度が遅く、短パルス光励起、高速スキャンなどの高速読み取りには適さなかったが、本発明の蛍光体は応答速度が速く、短パルス光励起、高速スキャンなどの高速読み取りが可能で、しかも耐久性が高く、特に実施例12～14のものは各種印刷に適した粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子状の蛍光体を得られることが分かる。

【0308】また、実施例12と比較例9の蛍光体を純水に浸漬させたときの回収率の経時変化を図26に示す。これは蛍光体100重量部を水に浸漬し、一定時間経過後に取り出して乾燥したときの重量比を測定し百分率で表したものである。

【0309】この図から分かるように、比較例9では10重量%以上の蛍光体が溶出するのに対して、実施例12ではほとんど溶出しせず耐水性に優れている。なお、本発明の他の実施例で得られた蛍光体も同様に耐水性に優れていることが確認されている。

【0310】この実施例12で作製した蛍光体75重量部を、ワックス15重量部、ポリエステル5重量部、ボ*50

*リウレタン5重量部の混合物である透明バインダーに分散させ、蛍光体を印刷するインクを作製した。そしてこのインクを、厚み $50\mu\text{m}$ 、幅 1cm のテープ状のポリエチレンテレフタレートに乾燥厚みが $5\mu\text{m}$ になるように塗布して、熱転写印刷用のインクリボンを作製した。

【0311】このインクリボンを用いて10桁の数値を表すバーコードを印字し、これを 0.8msec 周期の波長 810nm のパルス赤外光で励起させ、 0.9m/sec の走行速度で残光を識別するシステムにかけたところ、バーコードで印字された10桁の数値情報を確実に読み取ることができた。

【0312】2. [蛍光体組成物の印刷方法ならびに潜像マーク形成部材]

前述した各蛍光体組成物の印刷方法としては、インクジェット記録方式が高速印刷に適している。このインクジェット記録方式としては、例えば

①. 静電誘引力を利用してインクを吐出させる電界制御方式、

②. ヒエゾ素子の波動圧力を利用してインクを吐出させ

61

るドロップ・オン・デマンド方式（圧力パルス方式）、
⑤、高熱によって気泡を形成して、成長させることによって生じる圧力を利用してインクを吐出させるバブルジェット方式などが適用可能である。

【0313】図27は、前記電界制御方式を説明するための原理説明図である。この電界制御方式は、印刷すべきマークや文字などをドットマトリックスに画素分割し、各画素がもつ位置情報に比例した電圧でインク粒子を帯電させ、その後静電場で偏向して、被検出体に印刷する方式である。

【0314】この電界制御方式の原理を図27とともに説明する。インクボトル1に貯えられたインク2は供給ポンプ3で加圧され、調圧弁4で一定圧力に調整されて、ノズル5から噴出される。

【0315】このノズル5内に設置されている電圧素子6は、励振源7によって一定の周波数で振動している。ノズル5より液柱となって噴出したインクは、前記電圧素子6の振動周期に同期して一定の大きさのインク粒子となる。

【0316】インクを粒子化する位置に設けられた帯電電極8に、記録すべき情報信号に応じた電圧が印加され、粒子化のタイミングに合わせてインク粒子1個毎の帯電量が制御される。

【0317】このインク粒子は、所定の電圧が印加されている偏向電極9、9間を通過するとき、帯電量に応じた偏向を受けて、印刷されるべき部材に到達する。前記偏向と、ノズル5と部材間の相対移動速度によって決められた大きさの潜像（マーク）が部材の表面にドット状に印刷されて潜像形成部材10となる。

【0318】印刷に使用されなかったインクは、偏向を受けずにガター11によって捕集されて回収ポンプ12で前記インクボトル1に回収される。

【0319】前述の蛍光体組成物が印刷される部材としては例えば証券、伝票類、カード類、書籍類、各種部品、各種製品など何でも適用可能である。

【0320】印刷層中における蛍光体粒子の含有率について種々検討した結果、蛍光体粒子の含有率が1重量%以下であると所望の発光強度が得られない。蛍光体粒子の含有率が増すに従って発光強度は徐々に大きくなるが、50重量%以上になると蛍光体粒子の凝集、重なり合いが実質的に多くなり、発光強度はさほど大きくなり、むしろ蛍光体粒子の含有率が30重量%を超すと印刷層の存在が目立つとともに、特に無機化合物からなる比較的粒径の大きい蛍光体粒子を使用した場合には、インクジェットプリントやスクリーン印刷などの印刷性が低下する。

【0321】従って、印刷層中における蛍光体粒子の含有率を1重量%を超えて30重量%未満に規制することにより、所望の発光強度を維持し、しかも印刷層の存在が目立たず、そのために潜像形成部材の外観を損ねたり

62

することがなく、印刷性が良好である。特に前述のように平均粒子サイズが4 μ m以下、さらに好ましくは2 μ m以下の蛍光体微粒子を使用するものにおいて好適な含有率である。

【0322】また印刷層の厚さと使用する蛍光体粒子の大きさとの関係について検討した結果、印刷層の厚さは使用する蛍光体粒子の平均粒子サイズの35倍以内、好ましくは25倍以内に規制する方が、印刷層の存在が手触りなどによっても殆ど分らず（目立たず）、そのために潜像形成部材の外観を損ねたりすることがない。従って蛍光体粒子の平均粒子サイズが4 μ mの場合は印刷層の厚さを140 μ m以下に、平均粒子サイズが2 μ mの場合は印刷層の厚さを70 μ m以下にすればよい。

【0323】蛍光体微粒子を分散、保持するためのバインダの光透過率について検討した結果、励起光ならびに蛍光に対する光透過率が80%以上、好ましくは90%以上のものを使用すると、印刷層への励起光の進入ならびに印刷層内で発した蛍光の外部への放射が効率的に行われ、そのため発光出力が大となり、潜像の検出が確実であることが判明した。

【0324】次に本発明者らは、印刷層の表面状態について検討した。蛍光体微粒子を含有した塗料を合成樹脂フィルム上に塗布して印刷層を形成した場合と、同様の組成の塗料を紙の上に塗布して印刷層を形成した場合とで発光出力の比較を行ったところ、紙の上に塗布した方が出力が大であった。

【0325】前述の合成樹脂フィルム上に塗布して形成した印刷層の表面状態を観察してみると非常に平滑であるのに対して、紙の上に塗布した印刷層は表面に微細な凹凸がある。この微細な凹凸のために照射した励起光が正反射せずに、蛍光体の活性化に関与して大きな発光出力が得られるものと考えられる。特に蛍光体粒子の平均サイズが紙を構成する繊維の径よりも小さい（例えば平均サイズが0.2 μ m程度）場合、不規則無方向状に絡みあった繊維の表面に蛍光体粒子が色々な角度で付着するから、蛍光体の励起効率が高い。

【0326】後述するように印刷層を例えば郵便物や宅配便などの配達物、あるいはプリペイドカードや通行カードなどのカード上に形成する場合、印刷層は外観上目立たない方がよい。目立たない印刷層にするためには、前述のように印刷層の厚さなどを制限する手段もあるが、印刷層の可視光吸収率を制限する方法もある。

【0327】印刷層の主成分はバインダと蛍光体粒子であり、これらの材質として可視光吸収率の小さいものを使用して、結果的に印刷層の可視光吸収率を20%以下、好ましくは10%以下に規制することにより、印刷層はほとんど無色、透明に近くなり、そのために潜像形成部材の外観を損ねないことが分かった。

【0328】また本発明の実施例に係る潜像形成部材は、電子写真法によって複写しても印刷層の部分が転写

10

20

30

40

50

63

紙上に複写されないかあるいは殆ど目立たないから、印刷層の形成によって転写紙表面が汚れたりする心配はない。

【0329】郵便物に蛍光体組成物からなる潜像を形成した具体例を図28に示す。

【0330】同図に示すように例えば封書、葉書、郵便小包などの郵便物13の表面には切手14が貼着され、郵便番号15が記入され、送先住所16ならびに宛名17が記載されているが、これらの他に例えば送先住所に関するバーコード情報が所定の位置にインクジェット記録方式によって印刷されて印刷層18が形成されている。なお、このバーコード情報は潜像であるため、郵便物13の外観を損ねる心配はない。

【0331】図29は郵便物13の他の例を示す図で、この例の場合は送先住所が予め決まっており、送先住所に関するバーコード情報が前記蛍光体組成物によって印刷されたラベル19を発送人が保持している。そして郵便物13を発送する際に、前記ラベル19を郵便物13の所定位置に貼着して、郵便局に提出する。なお、ラベル19の貼着位置は郵便物13毎に異なっては情報の読み取りに支障をきたすため、郵便物13の表面にラベル貼着位置が印刷されており、その位置にラベル19を貼着するようになっている。

【0332】この例では郵便物について説明したが、宅配便、社内のメール便など他の配達物にも適用可能である。

【0333】またこの例では送先住所に関する情報を前記蛍光体組成物によって印刷しているが、他に送先名、送り元住所、送り元名、あるいは他の必要な情報なども印刷可能である。

【0334】図30は、前記バーコード情報の付与と、その情報の読み取りの工程を説明するためのフローチャートである。

【0335】郵便局に集められる郵便物13はまず方向揃え装置20に投入されて、その方向が揃えられる。そして郵便物13には前記ラベル19が貼着されているものとそうでないものとが混在しているから、選別装置21によりラベル19が貼着されているものとそうでないものとに選別される。この郵便物13の選別は、ラベル19が貼着されている個所に所定の波長領域の赤外線照射して、蛍光を発すればラベル19が貼着されている郵便物13であると判断され、蛍光を受光しなければラベル19が貼着されていない郵便物13であると判断されて、両者の選別が行われる。

【0336】ラベル19が貼着されていない郵便物13はOCR22に送られて郵便物13上に記載されている郵便番号15ならびに送先住所16が光学的に読み取られ、この読み取られた情報に基づいて、インクジェットプリンタ(IJP)23によって送先住所に関するバーコード情報が郵便物13の所定位置に印刷される。

64

【0337】このようにして印刷された郵便物13はバーコード区分け装置24に送られ、バーコード情報を光学的に読み取って、そのバーコード情報に基づいて郵便物13を自動的に区分けする。

【0338】ラベル19を貼着した郵便物13はバーコード情報を印刷する必要があるから、直接にバーコード区分け装置24に送られて、郵便物13の区分けが行われる。

【0339】前記バーコード区分け装置24は、バーコード情報を光学的に読み取る読取装置と、読み取られたバーコード情報に基づいて郵便物13を区分けする区分け装置とから主に構成されている。

【0340】(光学読取装置の実施例1) 図31は、その読取装置25の概略構成を示す図である。読取装置25はリーダ光学系と読取り回路とから主に構成されている。

【0341】そしてリーダ光学系は半導体レーザ駆動回路26と、半導体レーザ27と、レンズ28と、全反射のミラー29と、平凸レンズ30、31と、スリット32と、フィルタ33と、フォトダイオード34とから構成されている。

【0342】前記半導体レーザ27から照射された励起光60はレンズ28で直径約1mmに集束され、図31ならびに図32に示すようにミラー29の中央に開設された直径が約2mmの透孔35を通り、レンズ30を介して潜像形成部材10である郵便物13の平面に対して垂直に照射される。

【0343】励起光60を集束しないでミラー29側に射出すると励起光60の一部が前記透孔35の外周部によってカットされ、そのために郵便物13側に到達する励起光60の光量(励起エネルギー)が実質的に減少し、結果的には発光出力が小さくなるから、励起光60を集束径を前記透孔35の直径以下に規制する必要がある。本実施例では部品取付位置の誤差などを考慮して、透孔35の直径が2mmに対して励起光60の集束径を1mmにしている。

【0344】この郵便物13は例えば4m/secの高速で矢印方向に搬送され、その間にバー状の印刷層18を照射し、蛍光体を励起して、蛍光を第1平凸レンズ30で受光する。受光された光はミラー29で反射されて、第2平凸レンズ31で集束され、スリット部材32ならびにフィルタ33を透過して、フォトダイオード34で受光される。

【0345】前記読取り回路は、増幅回路とフィルタ回路を備えた検出回路36と、二値化処理回路37と、デコード回路38と、シリアルインタフェース39と、データ処理用のパーソナルコンピュータ40とから構成されている。

【0346】前記ミラー29の代わりにハーフミラーを使用することもできるが、ハーフミラーであれば励起光

65

のうち半分しか郵便物13側に照射することができず、また蛍光のうち半分しかフォトダイオード34側に反射することができず、そのために出力が低減する。本発明では反射光量の増大を図り、郵便物13のバーコード情報を高速でかつ正確に読み取るために、微細な透孔35を形成した反射率が50%を超える高反射率のミラー29を使用している。本実施例でのミラー29は、ガラスの表面にアルミニウムなどを蒸着して形成した前鏡面ミラーを使用している。

【0347】また、郵便物13には色々な厚さのものがあり、また搬送系の光軸方向に対する揺れなどがある。それに対応するためミラー29を通過した光は郵便物13の平面に対してほぼ垂直に入射している。このようにすれば郵便物13の厚さが変動したり、搬送系の光軸方向に対する揺れなどがあっても、それらにほとんど影響されずにバーコード情報を読み取ることができる。

【0348】図33は、前記スリット部材32の働きと問題点を説明するための図である。この例では第1平凸レンズ30の前方にスリット部材32が配置されており、郵便物13（潜像形成部材10）の印刷層18から発した蛍光61はスリット部材32のスリット32aを

通って第1平凸レンズ30側に導かれる。
【0349】同図において実線で示しているように印刷層18がスリット32aと対向したときに発した蛍光61はスリット部材32を通して受光するが、郵便物13（潜像形成部材10）の搬送によってスリット32aの下を通過した印刷層18から発した蛍光61（点線で表示）はカットするように、スリット部材32が設けられている。このようにスリット32aと対向した印刷層18からの蛍光61のみを選択するために、スリット部材32は郵便物13（潜像形成部材10）の搬送手段62に可及的に近づけて配置されている。

【0350】そのため厚い郵便物13が搬送されてくると、郵便物13の先端部がスリット部材32に当たって停止したり、スリット部材32が損傷を受けるなどの弊害を生じていた。

【0351】そのため本発明は図31に示すように、スリット部材32を郵便物13の搬送路上から外して、第2平凸レンズ31と受光素子34の間に配置した。このようにすることにより、スリット部材32の機能を備えながら、搬送手段62と第1平凸レンズ30との間が大きくとれ、厚い郵便物13も通過が可能となる。

【0352】図34、35は、半導体レーザから出力されるレーザ光の放射パターンと、バーコードパターンの関係を説明するための図である。半導体チップ41は図34に示すように、Al電極42、p-電極43、p-GaAs基板44、n-GaAsからなる電流閉じ込め層45、p-Ga_{1-x}Al_xAsからなるクラッド層46、p-Ga_{1-y}Al_yAsからなる活性層47、n-Ga_{1-x}Al_xAsからなるクラッド層48、n-Ga

66

Asからなるキャップ層49、n-電極50の積層体から構成されている。

【0353】そしてこの半導体チップ41から出力されるレーザ光の放射パターン51は楕円形をしている。従来はこの楕円形の放射パターン51を円形に成形してバーコードの検出に使用していたが、本発明では図35に示すように潜像形成部材に印刷されたバーコード状の印刷層18の長手方向が前記放射パターン51の長手方向に向くように、印刷層18に対して照射される。

【0354】このようにすれば、円形の放射パターンを使用するものよりも印刷層18に対する照射面積が増大し、その結果大きな出力が得られ、高速読み取りに適している。

【0355】郵便物13は例えばガイド付きのベルトコンベアなどからなる搬送手段62で搬送されながら光学読取装置の下を通過する訳であるが、ガイドがあっても郵便物13は最高で10度程度傾斜する場合がある。図36は郵便物13が傾斜したとき（傾斜角度：約7度）の極細の印刷層18と放射パターン51との対向状態を示した図であり、このとき放射パターン51の短軸64が余り長いと隣の印刷層18も読み取る場合がある。本発明者らの諸種の検討結果、放射パターン51の長軸63に対する短軸64の比（長軸/短軸）が1.5を越えると前述のように相対的に傾斜した際に隣の印刷層18の情報までも読み取ることがあるから、放射パターン51の長軸63に対する短軸64の比（長軸/短軸）は1.5以下に規制するとよいことを解明した。

【0356】（光学読取装置の実施例2）図37ならびに図38は、ミラーならびにそれを用いた光学読取装置の実施例2を示す図である。

【0357】この例の場合は図37に示すように、反射率が50%を越す高反射率ミラー29の周辺部にスリット53が形成されている。そして図38に示すようにこのスリット53を通して半導体レーザ27からの励起光60が郵便物13の印刷層18に照射される訳であるが、前記スリット53を通して郵便物13上に投影される放射パターンの長手方向が印刷層18のバーコードの長手方向を向いている。そうすることにより、前述の楕円形の放射パターンと同様にバーコードの長手方向の殆どの部分を照射でき、大きな出力が得られる。

【0358】（光学読取装置の実施例3）図39ならびに図40は、赤外発光蛍光体の他の使用例を示す図である。図39に示すように、有価証券55の所定位置には3つの印刷層18a、18b、18cが設けられ、各印刷層18a～18cは互いに異なる発光スペクトルを有する蛍光体をそれぞれ含有している。

【0359】そして各印刷層18a～18cに対して、それぞれ所定の励起光を照射する半導体レーザ27a、27b、27cと、各印刷層18a～18cから発せられる蛍光を受光するフォトダイオード34a、34b、

67

34cとが対になって配置されている。

【0360】前述の異なる発光スペクトルを有する蛍光体としては、例えば図13に示す発光スペクトルを有する $\text{Nd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{PO}_4$ 、図14に示す発光スペクトルを有する $\text{Yb}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{PO}_4$ ならびに図17に示す発光スペクトルを有する $\text{Er}_{0.2}\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12}$ などが適宜選択して用いられる。

【0361】従って前記印刷層18a~18cに前述の蛍光体を使用した場合、それぞれの蛍光を前記フォトダイオード34a、34b、34cで受光することによって、その有価証券55が真正のものであると判断される。もし、フォトダイオード34a、34b、34cのうち1つでも受光しないフォトダイオード34があれば、その有価証券55が真正のものでないと判断される。

【0362】図39の例では発光スペクトルの異なる蛍光体を個別に使用した場合を示したが、図40に示すように発光スペクトルの異なる蛍光体を混合して印刷層18を形成することも可能である。

【0363】この場合、その印刷層18に対して半導体レーザ27a、27b、27cから励起光が照射され、印刷層18から発せられる蛍光をフォトダイオード34a、34b、34cでそれぞれ受光される。なお、図39、40において各フォトダイオード34a、34b、34cの受光面には、受光しようとする光成分を透過して他の波長の光は遮断する光学フィルタが取り付けられている。

【0364】(光学読取装置の実施例4)図3の(c)に立ち下がり時間 t_d の長い蛍光体の発光強度特性を示したが、このような特性を有する蛍光体は残光を利用した情報の検出に好適である。

【0365】図41は、残光を利用した情報検出時の発光素子の発光タイミングならびに受光素子の出力の状態を示すタイミングチャートである。同図(a)に示すように発光素子は、点灯時間 T_1 および消灯時間 T_2 がほぼ等しい時間間隔でオン、オフ動作し、印刷層に対して間欠的に励起光を照射する。図中の S_1 は発光素子の点灯信号を示している。

【0366】発光素子からの光の照射で印刷層中の蛍光体が励起され、同図(b)に示すように発光素子からの照射が終了するまでは出力が増大する。そして発光素子からの照射が停止しても、印刷層から放出される残光を受光素子が受光する。この残光は時間とともに減少するため、予め基準値 V_s を設定しておき、この基準値 V_s と比較することにより、発光素子からの照射が停止した後に矩形信号 S_3 が得られる。

【0367】従って、微小時間毎に発光素子の点灯、消灯を繰り返すことにより、バーコードパターンのコード情報を光学的に読み取ることができる。

【0368】このように蛍光体の残光を利用する検出方

68

法は、情報を読み取る際には発光素子は消灯しているから反射光がなく、そのために高価な光学フィルタを使用しなくても蛍光を検出することができ、小型でかつ低価格の光学読取装置を提供することができる。

【0369】図42、43はこの残光検知に好適な光学読取装置を説明するための図である。図42に示すように光学読取装置は、照射パルス周波数選択スイッチ70、パルス発振回路71、トランジスタ(Tr)72、レーザ駆動電流制限用抵抗(R)73、オートマチックパワーコントロール(APC)機能を有する駆動回路74、半導体レーザダイオード75、集光レンズ76、受光回路77、レーザ出力調整用ボリューム(VR)78、ホールド回路79などを備えている。

【0370】次にこの光学読取装置の動作について説明する。まず、照射パルス周波数選択スイッチ70によって適当な照射パルス周波数を選択し、それに相当するパルスをパルス発振回路71で作成し、クロック(CLK)信号として出力する。

【0371】このCLK信号でトランジスタ(Tr)72をオン/オフし、APC駆動回路74から出力されるレーザ駆動電流 I_{out} の半導体レーザダイオード75への供給を制御する。レーザ駆動電流 I_{out} は、レーザ駆動電流制限用抵抗(R)73にてトランジスタ(Tr)72や半導体レーザダイオード75を破壊しないように制限する。

【0372】半導体レーザダイオード75からパルス状に出力された励起光60は、集光レンズ76を通して、潜像形成部材10上の印刷層18を照射し、半導体レーザダイオード75のオフ時に印刷層18から発せられた蛍光61(残光)は、受光回路77にて検出される。

【0373】所定の間隔で一定のパルス状励起光を半導体レーザダイオード75から得るため、APC駆動回路74で半導体レーザダイオード75のモニタ光を検出して、レーザ駆動電流 I_{out} にフィードバック制御をかけている。

【0374】このモニタ光の検出ばモニタ電流 I_{in} として半導体レーザダイオード75から得られ、半導体レーザダイオード75のオン時のモニタ電流 I_{in} をホールド回路79にてピーク検知あるいはサンプリングして、半導体レーザダイオード75のオフ時にその状態をホールドすることで、次の半導体レーザダイオード75のオン時に蛍光体の励起がスムーズに行えるように、半導体レーザダイオード75の励起光を制御する。なお、蛍光体の励起に必要な半導体レーザダイオード75の出力は、前記レーザ出力調整用ボリューム(VR)78で予め調整しておく。

【0375】図43は前記半導体レーザダイオード75の構成を示す図で、励起光を出力する半導体レーザ80と、その半導体レーザ80から出力された励起光を受光するモニタ用フォトダイオード81とから構成されてい

る。

【0376】励起光の光源としてLEDを使用して、トランジスタによるスイッチングでパルス状の励起光を出力すると、集光レンズを用いて励起光を絞っても検出時に十分な発光強度を得るのが難しく、情報読み取りのための光路長が制限される。

【0377】これに対して図42、43の読取装置では、励起用光源として集光性、指向性の優れた半導体レーザダイオードを使用しているため、読取装置の光路長を長くしても検出時に十分な発光強度が得られる。

【0378】またAPC機能を有する半導体レーザダイオードの駆動回路を用いることにより、励起光の温度変化による影響を軽減もしくは無くすることができ、読み取りの信頼性が向上する。

【0379】さらに半導体レーザダイオードのオン時のモニタ電流をホールドして、その値に基づいて半導体レーザダイオードの駆動回路をフィードバック制御することにより、パルス周波数変動やデューティ比に関係なくAPC機能が発揮され、蛍光体の励起がスムーズに行え、読み取りの信頼性が向上する。

【0380】(光学読取装置の実施例5)次に実施例5に係る光学読取装置について説明する。例えばキャッシュカードなどのカード80は、図44に示す如く、基材81として例えば白色のポリエステルフィルムを使用し、その基材81の上面側に、予め反射率を調整した任意の意匠の下地層82を印刷形成し、下面側に磁性塗料を塗布することにより主情報を書き換え可能に記録する磁性層83を形成している。更に、上面側の下地層82上に蛍光体を含有したマーク84を印刷形成し、これによってセキュリティ用の副情報を固定的に記録する。

【0381】前記マーク84は、例えば赤外線領域の照射光85の照射に対応して、その中心波長とは異なる波長の蛍光86を発生する蛍光体で構成される不可視状態の、すなわち潜像であって、カード80の長手方向と直交する細いバーコード状をしている。このマーク14の形成で、カード発行店コードあるいは暗証番号などの所定のセキュリティ用の副情報がカード80上に記録されることになる。

【0382】マーク84として形成されるバーコードは、図45(d)に例示する従来のバーコードにおける地模様部87と複数本のバー88により構成されるデータ部89bとを、同図(a)のように反転させたものであって、少なくとも各バー88間に設けた間隙90およびデータ部89の走査方向前後を挟む導入部91、91aを蛍光体層により形成している。

【0383】かかる構成をとることにより、データ部89をどちらの方向から走査しても、その前後において必ず、データ部89を構成する各バー88および間隙90の幅より十分長く持続する導入部91を通過させ、データ部89の位置を容易に検知できるようにする。また、

データ部89の全域におけるコントラストの均一化を図り、走査開始位置における最初のバー88aの太さを誤って検出するのを防止する。

【0384】なおマーク84を構成する蛍光体としては、前記各種蛍光体ならびにネオジウム(Nd)、イッテルビウム(Yb)、ユーロピウム(Eu)、ツリウム(Tm)、プラセオジウム(Pr)、ジスプロシウム(Dy)などの希土類元素単体、もしくはそれらの混合物を光学活性元素とし、その光学活性元素が燐酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩等の酸化物が母体に含まれる化合物が用いられる。しかし、任意波長の光を照射することにより、残光性を有する蛍光86を発生するものであれば、その材料を適宜変更して実施できる。

【0385】本実施例では、 $\text{Li}(\text{Nd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})\text{P}_4\text{O}_{12}$ のような蛍光体を含む蛍光塗料を印刷してマーク84を形成し、波長が800nm付近の近赤外領域の励起光を照射した時、1000nm付近の波長でピーク値を持つ赤外領域の蛍光86を発生し、励起光の照射を停止した際に光強度が10%に減衰するまでの時間が400~600 μsec 程度の残光特性を有している。

【0386】本実施例に係る光学読取装置は図46に示す如く、前記カード80の走行部92と、その走行部92によって搬送されるカード80に対する光照射部93と、光が照射された位置から放出される光94を取り込んで電気信号に変換する光電変換部95と、変換された電気信号中からマーク84の形成位置に対応したマーク信号S4を検出するマーク検出部96と、検出したマーク信号S4からカード80上のデータ内容を判定するデータ処理部97とを備えている。

【0387】前記走行部92は、カード80の挿入時期に対応してモータ駆動回路98で回転駆動されるローラ99によってカード80の両側縁を支持しながら、例えば毎秒200~400mm程度の一定速度で搬送させることにより、カード80の上面側に形成されたバーコード状のマーク84が、光照射部93と光電変換部95の下方位置を通過する。このモータ駆動回路98の動作時期に関するデータはデータ処理部97に対して送られ、マーク内容を判定するためのデータ処理の必要時期を知らせる。

【0388】光照射部93は、マーク84の検出時期に対応して所定の直流電圧を出力する発光源駆動電源100と、その発光源駆動電源100の通電により所定の光85を発生する発光源101から構成される。

【0389】発光源101は、発光中心波長が800nm付近の近赤外線を発生する発光ダイオードなどの発光素子102の光放出部分に、図34に示す如くグラスファイバー製の光ガイド103が取り付けられている。この光ガイド103の先端を、カード80の表面に対して2mmあるいはそれ以下の距離にまで接近させるとともに、光ガイド103の全体をマーク84の移行方向と直

交する面上で且つ水平方向から $45 \sim 60^\circ$ の傾斜角($\theta 1$)を設けて配置している。

【0390】このカード80上における光照射位置から放出される光94を電気信号に変換する光電変換部95は、入射した光を電流に変換する検出器104と、電流を電圧に変換したのち増幅する交流増幅回路105から構成される。

【0391】検出器104は図44に示すように、赤外域に受光感度を有するフォトセルやフォトダイオードのような受光素子106の受光面に、マーク84から発生される蛍光86の波長の光を選択的に通す光学フィルタ107を介して、発光源101側と略同様な光ガイド108が固定されている。

【0392】検出器104側の光ガイド108の先端を前記光ガイド103の先端に接近させ、マーク84の移行方向と直交する面上で且つ例えば $105 \sim 115^\circ$ 程度の傾斜角($\theta 2$)を設けることにより、マーク84の表面に対する照射光85の照射位置から発せられる反射光109と蛍光86を含む光94を入射光として内部に取り込む。この取り込まれた光94は、受光素子106で入射光の強度に比例した図47(b)に例示するような電圧に変換するとともに、交流増幅回路105で所定の電圧値に増幅した後、その信号S5をマーク検出部96に10入力し、マーク位置に対応した信号を取り出す。

【0393】マーク検出部96は、マーク形成位置に対応した図47(c)のようなマーク信号S4を出力する比較回路110と、その比較回路110における比較値Vcを設定する比較値設定回路111と、マーク84中のデータ部89を判定するデータ部判定回路112から構成される。

【0394】比較値設定回路111は、光電変換部95から送られる電気信号S5におけるマーク84の導入部91に対応する部分を検出し、その導入部91におけるレベルに比例させて比較値Vcを決定して比較回路110に10入力する。それと同時にデータ部判定回路112に向けて所定の信号S6を送り、データ部89の検出を開始したことを知らせる。

【0395】データ部判定回路112は、比較回路110に対して比較値Vcと入力信号S5の比較時期を知らせるもので、前記比較値設定回路40から送られるスタート信号S6によりデータ部89の走査開始を検出する一方、比較回路110から出力される信号S4によりデータ部89の終了を検知し、信号S7を比較回路110に10入力する。

【0396】比較回路110は、光電変換部95から送られる信号S5のレベルが設定値Vcを下回る時期に対応して、図47(c)のように矩形波状の信号S4を出力するもので、この出力信号S4はデータ処理部97に順次送られ、信号S4のパルス幅とパルス間隔を測定することにより、マーク84のデータ部89内容を解析す

る。

【0397】次にマーク検出部96の動作を図48のフローチャートとともに説明する。まずステップ120で動作をスタートさせると、ステップ121で初期設定を行ない、ステップ122から始まる比較値設定工程に入る。

【0398】比較値設定工程では、光電変換部95から送られる入力信号S5を微分するなどして、信号レベルが急激に立ち上がる時期をステップ122で常時監視する。ここで図47における時刻t1に立ち上がり10が検知されると、ステップ123でタイマーを始動して計時を開始し、ステップ124で入力信号の立ち下がりが検出されるのを待つ。

【0399】信号レベルの立ち下がりが認められると、更にステップ125でタイマーの経過時間を調べる。その時、経過時間が予め設定した時間を下回っていることが判定されると、ノイズなどの不要な信号入力と判断してステップ122の前段に戻る。しかし、時刻t2に検出された信号レベルの立ち下がり時に、ステップ125で設定時間の経過が認められると、例えば立ち上がりから立ち下がりまでの信号レベルの平均値Vmを予め設定した割合で分圧した電圧値をステップ126で比較値Vcとして決定し、比較回路110に10入力する。それと同時に、ステップ127でデータ部判定回路112を介して比較回路110に信号S7を送り、比較動作開始を指示する。

【0400】比較回路110では、ステップ128の比較処理工程において、入力信号S5のレベルが設定値Vcを下回る期間に対応して「H」レベルの信号を、また上回る期間に対応して「L」レベルの信号を各々出力することにより、本来のデータである蛍光体層が形成されていない箇所に対応した矩形波状のマーク信号S4が出力される。

【0401】このマーク信号S4は、同時にステップ129において「L」レベルの持続時間が検知され、かかる時間が予め設定した時間を超えることが判定されると、マーク84のデータ部89を過ぎてもう一方の導入部91aに入ったことを比較回路110に知らせ、比較処理工程を終了させる。

【0402】なお、前述した図45(a)のように従来のコードマークの全体を反転させるのに代えて、図45(b)のような反転したデータ部89あるいは図45(c)のような反転しないデータ部89aの前後を導入部91、91aで挟んでもよい。またマーク84の走査方向が一定であるなら、導入部91は走査の開始位置に対応させて1か所のみ設けることで足りる。また導入部91の形状も矩形形状に限らず、データ部89との区別が可能な形状であれば、任意に変更可能である。

【0403】またマーク検出部96は、光電変換部95から送られる信号S5を上記の如く順次にデータ処理し

73

ていくのに代えて、一連の入力波形の変化をサンプリングしながら一旦記憶し、そのデータを上記の手順あるいは類似の手順を利用して、マーク84の形成位置を検出することも可能である。

【0404】更に、前述のように照射光85を連続的に照射して蛍光86を検出する場合に限らず、照射光85を断続させることにより、蛍光86の残光を検出してマーク84の形成位置を判定する場合にも利用でき、蛍光86の検出方法は限定されない。

【0405】更にまた、光学読取装置側を固定してマーク84を移行させるのに代えて、例えば光照射部93と光電変換部95を一体化した携帯型のプローブ形状とし、マーク84側を固定して光学読取装置側を手動あるいは自動的に移行させるようにしてもよい。また、照射光85を所定の角度をもって走査させ、その走査位置から放出される光を検出器104で検出するようにしてもよい。これらのことは、他の光学読取装置においても同様である。

【0406】(光学読取装置の実施例6)次に光学読取装置の実施例6を説明する。この実施例で使用するカード80ならびにマーク84の構成などは、前記実施例5と同様であるから、それらの説明は省略する。

【0407】この実施例に係る光学読取装置は、図49にその概略的な構成を示す如く、マーク16に対してその強さが略一定の光85を所定周期をもって断続的に照射する光照射手段151と、光85の照射位置から放出される入射光94を取り込んで電気信号に変換する光電変換手段153と、前記光照射手段151における照射光85の照射タイミングと同期させ、照射開始直前に対応する最低値と、照射停止直前に対応する最大値と、照射停止直後の検出値157とを個別に検知可能な波形検出手段154と、前記最大値と最低値の差を分圧した比較値158と前記検出値157とを比べて検出値157が比較値158を超えるとマーク84の形成位置と判定するマーク判定手段155とを備えている。

【0408】さらに前記光電変換手段153の入力側に、入射光94から蛍光86と同一波長の光成分を選択的に取り込む光学的濾波手段152を設け、前記波形検出手段154を、所定のタイミングをもって入力波形の値をサンプリングしてその値を次のサンプリング時まで維持し、その波形検出手段154から出力される前記最高値が有意な値か否かを判定する信号入力判定手段156を備えている。その信号入力判定手段156が最高値を有為な値と判定した期間においてのみ、マーク判定手段155が比較動作を行なうように構成されている。

【0409】より具体的に説明するとこの光学読取装置は、図50にその全体の構成を示す如く、走行部92と、光照射部93と、光電変換部94と、マーク検出部95と、データ処理部36と、各種の制御信号を発生する信号発生部130を備えている。

74

【0410】信号発生部130は、少なくとも光照射部93で使用する駆動信号S8と、マーク検出部96で使用する3種類のタイミング信号S9、S10、S11を作成するもので、クロック信号S12の発生回路131と、そのクロック信号S12から各種の制御信号を作成する制御信号発生回路132から構成される。

【0411】クロック信号発生回路131は図52

(a)の如く、例えば100 μ sec程度の一定時間間隔をもってパルス状のクロック信号S12を連続して発生する。制御信号発生回路132では、5個のクロック信号S12が入力される毎にその信号レベルを切り換えることにより、図52(b)に示すような、約500 μ secの時間間隔をもってそのレベルが変わる矩形波状の駆動信号S8が形成される。また制御信号発生回路132では、駆動信号S8の立ち上がり時から、例えば4、6および9番目のクロック信号S12が入力されるのと連動してパルス信号を出力させることにより、図52(c)~(e)のような駆動信号S8と同期した3種類のタイミング信号S9~S11が形成される。

【0412】マーク検出部96は、図52(f)に示す光電変換部95からの信号S13の変化を測定するサンプルホールド回路133と、第1ないし第3比較回路134、135、136と、第1および第2表示回路137、138とから構成される。

【0413】サンプルホールド回路133は図50に例示する如く、OPアンプを使用した電圧バッファ回路139の入力側に、入力電圧値を保持するコンデンサ140と、前記信号発生部130から送られるタイミング信号S9~S11の入力でオンするアナログスイッチ141を備えたものを1組のサンプリング回路142とし、それを3組分備えている。

【0414】このサンプルホールド回路133は、前記光電変換部95から送られる図52(f)で例示するような入射光94の強度に対応した一連の電圧変化信号S13を、複数の時点で個別的且つ周期的にサンプリングするとともに、その各検出値を次のサンプリング時まで保持する。

【0415】本実施例では図52(c)に示すタイミング信号S9を第1サンプリング回路142a(図51参照)に印加し、光85の照射を停止する直前の電圧値によって、図52(g)の太線で示す入射光94の最大値Vmを検出する。また、図52(d)で示すタイミング信号S10を第2サンプリング回路142bに印加し、光照射を停止した直後の電圧値によって、図52(g)の破線で示す残光の強度を電圧値Vdとして検出する。

【0416】さらに図52(e)で示すタイミング信号S11を第3サンプリング回路142cに印加し、光85の照射を再開する直前の電圧値V1によって、図52(g)の細線で示す入射光94の最小値を個別に検出する。このようにして、入射光94の波形の変化を電圧値

の変化として求め、全体に占める残光強度の割合が判るようにしている。

【0417】前記各検出値の値を判定する第1比較回路134にはOPアンプが使用され、そのマイナス側入力端に前記第2サンプリング回路142bから取り出された残光の電圧値Vdをそのまま検出値として入力する。一方、第1および第3サンプリング回路142a、142cから取り出した電圧値の差を可変抵抗器143で分圧し、その電圧値Vcを図52(g)において一点鎖線により示す比較値として入力することにより、検出値Vdが比較値Vcを超えると所定の信号S14が第3比較回路136に出力される。

【0418】ここで第2比較回路134は、第1サンプリング回路142aから出力される最高値Vmを所定の設定値と比較し、最高値Vmが設定値を下回る期間は所定の信号S15を出力しているが、最高値Vmが設定値を超えると信号S15の出力を停止するものであって、その出力端を順方向に繋いだダイオード144を介して第1比較回路134の出力側と並列接続し、第3比較回路136に対して信号入力するようにしている。

【0419】第3比較回路136は、第1比較回路134および第2比較回路135からの出力をOPアンプのマイナス側入力端に印加して設定値と比較し、出力側に備えたFETによるスイッチング素子145をオンオフ規制する。第1および第2比較回路134、135からの出力電圧がともに設定値を下回る期間は、マーク84の検出に対応する「1」信号をデータ処理部97に出力しているが、少なくともどちらか一方の比較回路134、135から「H」レベルの信号出力があると、データ処理部97に送られる信号S16がマーク84の不検出を示す「0」になる。

【0420】従って、入射光94の強度が低いために第1比較回路134からの出力信号S14が不定となる期間においては、第2比較回路135から「H」レベルの信号S15が第3比較回路136のマイナス側入力端に印加される結果、第3比較回路136の出力を強制的に「0」状態にしてマーク84が検出されていないことをデータ処理部97に知らせる。

【0421】逆に、入射光94の強度が一定値以上あってマーク検出が正常に行われる状態では、第2比較回路135からの出力が「L」レベルに下がることにより、第1比較回路134からの出力レベルの変化、すなわち、蛍光成分の検知に対応して第3比較回路136は作動し、図52(h)に示すようにマーク検出の有無が判定される。

【0422】第3比較回路136による判定可能時期については、第2比較回路135の出力側に備えた第1表示回路137のLED146を発光させて表示する。更に、マーク84の検出時期については、第3比較回路136の出力側に備えた第2表示回路138のLED14

7を発光させる。

【0423】サンプルホールド回路133の入力側に備えたコンデンサ140と抵抗148および、第3比較回路136の入力側に備えたコンデンサ149と抵抗150は、ともに積分回路が構成されており、パルス性のノイズの入力によって入力レベルが瞬間的に上昇して誤動作するのを防止している。

【0424】また本実施例における駆動信号S8の周期は約1msecで、マーク84を構成する蛍光体の残光時間の約2倍に設定しているが、周期および残光時間共にその値を適宜変更できる。

【0425】またサンプル信号S9～S11の送出時間タイミングも、蛍光86の発光特性に対応させて、照射光85の点滅タイミングのより直近に設定することで、蛍光86と反射光109の分離がより正確にできる。その場合、残光を検出することなく、光の照射開始直後と照射停止直前における電圧値から、蛍光86の値を検出することが可能となる。

【0426】更に、各検出値の比較動作も、前述のようにOPアンプを用いたアナログ式のものに代えて、マイクロプロセッサを使用したデジタル式のものでもよい。その場合、入力波形の特徴部分における電圧値を選択的にサンプリングするのに代えあるいは加えて、波形の全体形状を検出して、その変化をデジタル処理して求めることもできる。

【0427】(光学読取装置の実施例6)次に光学読取装置の実施例6について説明する。この実施例の場合もカード80ならびにマーク84の構成などは、前記実施例5と同様であるからそれらの説明は省略する。

【0428】この実施例に係る光学読取装置は、図53にその概略的な構成を示す如く、略一定の時間間隔で周期的に断続しながら光85を放出する光照射手段160と、光85の照射位置から放出される入射光94を入力して電気信号に変換する光電変換手段162と、前記入射光94のうちから蛍光86を選択的に取り込む光学的濾波手段161と、前記光照射手段160の光85の照射期間と90度位相がずれたタイミングで同期をとりながら、前記光電変換手段162からの出力信号の半分を反転増幅する波形整形手段163と、その波形整形手段163の出力信号から直流成分を選択的に取り出す低域通過型濾波手段164、その濾波手段164から出力される検出電圧を比較電圧と比較して、検出電圧が比較電圧を超えると所定のマーク信号を出力する比較手段165を備えている。

【0429】この光学読取装置を具体的に説明すると図54に示す如く、カード80の走行部166と、カード80上のマーク84に対する光照射部167と、光85が照射されたマーク84上の位置から放出される光94を電気信号に変換する光電変換部168と、変換された電気信号中からマーク84の形成位置に対応したマーク

77

信号S28を出力するマーク検出部169と、検出したマーク信号S28からカード80上のデータ内容を判定するデータ処理部170とから構成される。

【0430】前記カード走行部166は、カード80の挿入時期に対応してモータ駆動回路171で回転駆動されるローラ172によってカード80の両側縁を支持しながら、例えば毎秒200~400mm程度の一定速度で水平移行させることにより、カード80の上面側に蛍光体をもって形成されたバーコード状のマーク84が、光照射部167と光電変換部168の下方向位置を通過する。このモータ駆動回路171の動作時期に関するデータは、データ処理部170に対して送られ、マーク内容を判定するためのデータ処理の必要時期を知らせる。

【0431】光照射部167は、図56(a)で例示するクロック信号S20を発生する発振回路173と、このクロック信号S20にタイミングを合わせて駆動信号S21と2種類の制御信号S22、S23とを個別に形成する信号発生回路174と、駆動信号S21を電力増幅する発光源駆動回路175と、その発光源駆動回路175により光85を発生する発光源176とから構成される。

【0432】発振回路173は図56(a)に示す如く、例えば250μsec程度の一定時間間隔をもってパルス状のクロック信号S20を連続して発生する。

【0433】信号発生回路174は図55に示す如く、2つのD型フリップフロップ177、178を備え、両者のクロック信号入力端179、180を互いに発振回路173の出力端と並列に接続する。第1フリップフロップ177のデータ入力端181と第2フリップフロップ178の反転出力端182との間、第1フリップフロップ177の非反転出力端42と第2フリップフロップ178のデータ入力端184とを互いに直結している。

【0434】かかる構成により、第1フリップフロップ177の非反転出力端183からは、クロック信号S20が2つ入力される毎に、約500μsecの時間間隔でその出力レベルが反転する矩形波状の駆動信号S21が出力される。更に第2フリップフロップ178の非反転出力端184からは駆動信号S21と周波数が等しく且つ位相が90度遅れた第1制御信号S22が、反転出力端182からは駆動信号S21と周波数が等しく且つ位相が90度進んだ第2制御信号S23が各々出力される。

【0435】発光源駆動回路175は駆動信号S21の入力と連動してオンされるトランジスタスイッチ45であって、エミッタ・ベース間にツェナーダイオード186を接続してベース電圧を制限する一方、コレクタと直列に発光素子187を繋いでいる。

【0436】発光源176は、発光中心波長が800nm付近の近赤外線を発生する発光ダイオードの様な発光素子187における光放出部分に、グラスファイバー製

78

の光ガイドを取り付けたものである。この光ガイドの先端を、カード80の表面に対して2mmあるいはそれ以下の距離にまで接近させるとともに、光ガイドの全体をマーク84の移行方向と直交する面上で且つ水平方向から45~60°の傾斜角を設けて配置している(図44参照)。

【0437】前記光電変換部168は、入射した光を電流の変化に変換する検出器188と、電流を電圧に変換したのち所定大きさに増幅する交流増幅回路189とから構成される。

【0438】検出器188は、赤外域に受光感度を有するフォトダイオードやフォトセルのような受光素子の受光面上に、マーク84から発生される蛍光86を選択的に通す光学フィルタを介し、発光源176側と略同様な光ガイドを固定している。

【0439】検出器188側の光ガイドの先端を、発光源176側の光ガイドの先端に隣接させ、マーク84の移行方向と直交する面上で且つ例えば105~115°程度の傾斜角を設けることにより、マーク84の表面に対する照射光85の照射位置から発せられる光94を取り込む。この取り込まれた光94は、光学フィルタで蛍光86の波長成分以外の反射光109や外部光190

(図53参照)を可及的に減衰させたのち、受光素子で入射光の強度に比例した電流に変換される。

【0440】更に交流増幅回路189で所定の電圧値に増幅されたあと、図56(e)で例示する検出信号S24としてマーク検出部169に入力され、マーク形成位置に対応した信号S28が選択して取り出される。

【0441】この実施例はマーク検出部169の構成に特徴を有し、図54および図55に示す如く、第1および第2制御信号S22、S23を利用して、検出信号S24を図56(f)で例示する所定の信号S25に整形する同期整流回路191と、信号S25から交流成分を取り除いて蛍光86の検知に対応して増減する信号S26を出力する低域通過型平滑回路192と、有為な信号S26の入力が判断されるとマーク信号S28を出力する比較回路193とから構成される。

【0442】前記同期整流回路191は、OPアンプ194を使用した差動増幅回路195における2つの入力端196、197を並列に接続して検知信号S24を入力して、各入力端196、197と直列にアナログスイッチ198、199を介挿し、更に各アナログスイッチ198、199を個別に制御信号S22、S23を使用してオンオフ制御する。

【0443】すなわち、OPアンプ194のアナログ側入力端196に接続されたアナログスイッチ198を第1制御信号S22における「H」レベルの期間に対応してオンさせる一方、マイナス側入力端197に接続されたアナログスイッチ199を第2制御信号S23における「H」レベルの期間に対応してオンさせる。

【0444】ここで、第1制御信号S22における「H」レベルの期間は発光素子による光85の照射期間と90度位相が遅れた期間であるのに対し、第2制御信号S23における「H」レベルの期間は90度位相が進んだ期間である。従って、同期整流回路191に入力された検知信号S24のうち、光照射された後半時期と光照射が停止された前半期間とがアナログスイッチ198を介してプラス側入力端196に、光照射が停止された後半期間と光照射された前半期間とがマイナス側入力端197に各々分離されて入力される。その結果、同期整流回路191の出力側からは、図56(f)で示す如く、検知信号S24のプラス側入力端196に対する入力期間は非反転増幅されてプラス電圧の変化として、マイナス側入力端197に対する入力期間は反転増幅されてマイナス電圧の変化として信号S25が取り出される。

【0445】ところで、検知信号S24の変化は、マーク84上に光85が照射されていない期間においては、マーク84およびそのカード80からの反射光109のみであるから、図56(e)の一点鎖線で示すように矩形波状になる。従って、同期整流回路191からの出力信号も図56(f)中の斜線部分のように、反射光成分の前半部分が反転、後半部分が非反転され、プラス側とマイナス側の値が相等しい信号として取り出される。

【0446】一方、照射光85がマーク84上を走査すると、蛍光86の残光性に起因して、図56(e)において実線で示すように、光照射時から指数関数的に蛍光成分が増加し、光照射を停止時から指数関数的に蛍光成分が減少する。従って、同期整流回路191からの出力信号S25も蛍光成分が大きい期間が選択的に非反転増幅され、小さい期間が反転増幅される結果、プラス側の方がマイナス側より十分に大きい信号として取り出される。

【0447】そこで本実施例にあっては、同期整流回路191からの出力信号S25を更に低域通過型濾波回路192を通して交流成分を除去することにより、直流成分のみを取り出す。すなわち、図56(e)および(f)の一点鎖線で示すようにマーク84上を走査していないときには、プラス側とマイナス側とが等量であるために両者がキャンセルされ、濾波回路192からの出力はない。

【0448】しかし、図56(e)の実線で示すマーク84上を走査しているときは、外部光190および反射光109はキャンセルされるが、蛍光94はプラス側の方が圧倒的に大きい。従って、濾波回路192からはプラスの直流電圧として信号S26が取り出される。

【0449】この信号S26は更に、OPアンプ200を使用した比較回路193に入力され、定電圧ダイオード201で安定化した電圧を可変抵抗器202で分圧した比較電圧S27とその大きさが比較され、比較電圧S

27を上回る有為な信号S26が入力されると、その出力電圧を「H」レベル状態にし、マーク位置の検出を特定するマーク信号S28を出力する。

【0450】なお、この実施例では駆動信号S21の周期は約1msecで、マーク84を構成する蛍光体における残光時間の約2倍に設定しているが、周期および残光時間共にその値を適宜変更することもできる。

【0451】(光学読取装置の実施例7) 実施例7の光学読取装置を説明するに先立ち、マークの一例を図57に基づいて説明する。同図に示すようにバーコード状のマーク210は、例えばカードなどのワーク211の上に印刷によって形成され、その表面は接着剤層212を介して保護シート213で覆われている。

【0452】マーク210は、例えば赤外線照射によって励起される蛍光体微粒子を透明なバインダ中に分散、保持してなる透明インクをもって形成される。蛍光体微粒子としては、例えば染料名ローダミン6G、チオフラビン、エオシン等の有機化合物、或いはNdP₅O₁₄、LiNdP₄O₁₂、Al₃Nd(BO₃)₄等の無機化合物などがある。

【0453】バインダとしては、例えばワックス、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、カーボネート、それにこれらの混合物などが使用される。なお、必要に応じて可塑剤や界面活性剤などが適量添加される。

【0454】印刷形成方法としては、透明インクをベスリボン上に均一に塗布してなるインクリボンにサーマルヘッドに装着し、物品の表面に熱転写する方法、或いは液状の透明インクを物品の表面にスクリーン印刷する方法等がある。

【0455】接着剤層212を形成する接着剤としては、マーク210の膨潤あるいは溶解による変形を防止するため、例えばホットメルト接着剤等の非溶剤系の接着剤が用いられる。ホットメルト接着剤としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体系、ポリエチレン系、ポリアミド系、ポリエステル系など各種のものをを用いることができる。

【0456】保護シート213としては、例えば塩化ビニル系、ポリエステル系などの透明樹脂シートが用いられる。マーク210の下地には、光の反射率を高めて、マーク210から検出される信号の信号レベルを高めるため、白色層を形成することもできる。

【0457】同図に示すように、使用する蛍光体の励起波長に合った中心波長を有する赤外線214をマーク210に向けて照射すると、蛍光体微粒子は赤外線214を受けて励起され、赤外線214の中心波長とは異なる特定波長の蛍光215を発する。この蛍光215を受光器にて受光して電気信号に変換し、2値化すれば、マーク210のバーコードパターンに対応する2値化信号が得られ、マーク210が有している情報を読み取るこ

とができる。

【0458】図58は実施例に係る光学読取装置の構成図で、同図に示すように光学読取装置は、投光部216と、受光部217と、光学フィルタ218と、増幅部219と、増幅部219の増幅率を最大にする第1の増幅率設定部220と、増幅率を中位にする第2の増幅率設定部221と、増幅率を最小にする第3の増幅率設定部222と、信号検出部223と、信号検出部223に駆動クロックを与えるクロック信号発生器224を備えている。

【0459】前記信号検出部223は、アナログ再生信号aをデジタル信号に変換するA/D変換部225と、A/D変換部225により得られた2値化信号からバーコード信号を解析するCPU226と、プログラムメモリや作業メモリ等からなるメモリ装置227と、入出力を制御するI/Oポート228などから構成されている。

【0460】A/D変換部225に取り込まれたアナログ再生信号aの状態から好ましい増幅率を割り出し、CPU226からの指令に基づいて、増幅率設定部220、221、222のいずれかを選択する信号を、I/Oポート228から出力する。また、信号検出部223は、メモリ装置227に格納されたプログラムに基づいてアナログ再生信号aからバーコード信号を再生し、I/Oポート228から出力する。

【0461】この光学読取装置229は図59に示すように、ワーク21の通過経路230に対向して配置される。この通過経路230を介して、光学読取装置229に搭載された投光部216及び受光部217と対向する部分には、反射体231が配置される。この投光部216と受光部217と反射体231とは、投光部216から投光された赤外線が反射体231によって反射され、その反射光が受光部217に入射して、受光部217の出力信号レベルが飽和レベルになるように調整される。

【0462】次にこの装置におけるマークの読み取り手順を、図60～図62に基づいて説明する。

【0463】装置が起動されると、CPU226からの指令に基づいて第1の増幅率設定部220が選択されて、増幅部219の初期増幅率が設定され(240)、しかる後に241に移行し、ワーク211の通過待ちになる。

【0464】ワーク211の通過待ち段階、即ち投光部216からは赤外線の照射が開始されているが、投光部216及び受光部217と反射体231との間にワーク211が存在しない段階では、投光部216から照射された赤外線が反射体231で反射され、その反射光が受光部217に入射するため、図61(a)のA領域のように、アナログ再生信号aは飽和レベル V_{ref} となる。

【0465】投光部216及び受光部217と反射体231との間をワーク211が通過すると、まず、ワーク

211のマーク210が印刷されていない部分(いわゆる下地)に赤外線が照射され、その反射光が受光部217に受光される。一般に、ワーク211の反射率は、反射体231の反射率よりも低いので、図61(a)のB領域のようにアナログ再生信号aのレベルは低下する。

【0466】この段階で、CPU226による処理は242に移行し、アナログ再生信号aのレベルを判定する。下地部分のアナログ再生信号aのレベルが、ゲイン切り換え判定レベル V_{th} 以上であると判定された場合

10 (図61(a)の下地①、②に対応する場合は、CPU226からの指令により第2の増幅率設定部221が選択され、増幅部219の増幅率が中位まで下がる(243)。これにより下地①、②のアナログ再生信号aのレベルは、図60(a)に破線で示すように、ゲイン切り換え判定レベル V_{th} 以下に低下する。

【0467】242で下地部分のアナログ再生信号aのレベルがゲイン切り換え判定レベル V_{th} 以下であると判定された場合(図61の下地③、④に対応する場合は、及び243で増幅部219の増幅率が低下された後は244に移行し、マーク210の到来を待つ。マーク210が到来してそれに赤外線が照射されると、マーク210中の蛍光体が励起されて蛍光を発するため、アナログ再生信号aのレベルが上昇する。

【0468】この段階でCPU226による処理は245に移行し、アナログ再生信号aのレベルを判定する。マーク210のバーコード部分におけるアナログ再生信号aのピーク値が、ゲイン切り換え判定レベル V_{th} 以上であると判定された場合(図61(b)の下地①、②に対応する場合は、CPU226からの指令により第3の増幅率設定部222が選択され、増幅部219の増幅率が最低値まで下がる(246)。これにより下地①、②のアナログ再生信号aのピーク値は、図60(b)に破線で示すように、ゲイン切り換え判定レベル V_{th} 以下に低下する。

【0469】245で、バーコード部分におけるアナログ再生信号aのピーク値がゲイン切り換え判定レベル V_{th} 以下であると判定された場合(図61(a)の下地③、④に対応する場合は、及び246で増幅部219の増幅率が低下された後は、247に移行し、マーク210の最終バーまで2値化する。

【0470】図62に受光部217の出力信号波形と、増幅部219から出力されるアナログ再生信号波形と、信号検出部223より出力される2値化信号とを示す。同図(a)は受光部217の出力信号波形図、同図(c)は信号検出部223より出力される2値化信号図、同図(b)は第1の増幅率設定部220が選択された場合のアナログ再生信号波形図、同図(b')は第2の増幅率設定部221が選択された場合のアナログ再生信号波形図、同図(b'')は第3の増幅率設定部222が選択された場合のアナログ再生信号波形を示す図で

ある。

【0471】この図62から明らかなように、アナログ再生信号のレベル及び振幅に応じて適宜増幅部219の増幅率を切り換え、アナログ再生信号のレベル及び振幅を所定の値に揃えると、予め設定された特定レベルのスライス信号 V_r でアナログ再生信号をスライスすることにより2値化信号を得ることができる。

【0472】本実施例の光学読取装置は、アナログ再生信号 a のレベル及び振幅に応じて増幅器219の増幅率を3段階に切り換え、アナログ再生信号 a を予め設定された特定レベルのスライス信号 V_r に常に合致させるようにしたので、ワーク211の物性の相違によってマークからの信号の読み取りが不正確になったり不可能になるということがなく、汎用性及び信頼性に優れる。また、1つのスライス信号 V_r でアナログ再生信号 a をスライスして2値化信号を得るので、信号検出部223の構成を簡単にすることができる。

【0473】本実施例では、アナログ再生信号 a のレベル及び振幅、即ちワーク211からの反射光成分及びマーク210からの蛍光に応じて増幅器219の増幅率を3段階に切り換えたが、2段階又は4段階以上の多段階に切り換えることもできる。さらに、増幅率設定部として例えば電子ボリュームなどを用いることにより、増幅器219の増幅率を無段階に変更することもできる。

【0474】本実施例では、アナログ再生信号 a のワーク211からの反射光成分及びマーク210からの蛍光に応じて増幅器219の増幅率を切り換えたが、ワーク211からの反射光成分のみに応じて増幅器219の増幅率を切り換えることもできる。

【0475】(光学読取装置の実施例8)前記実施例7では投光部216及び受光部217と対向に反射体231を配置したが、反射体231に代えて図63に示すように、投光部216から照射される光を吸収する吸収体249を配置することもできる。

【0476】この場合はワーク211の通過待ち段階において、投光部216から照射された赤外線が吸収体249により吸収され、受光部217にほとんど光が入射しないため、図64(a)のA領域のように、アナログ再生信号 a はほぼグランドレベル A_{GND} となる。

【0477】投光部216と吸収体249の間にワーク211が通過すると、ワーク211からの反射光が受光部217に入射するため、図64(a)のB領域のように、アナログ再生信号 a が上昇する。さらに、マーク210が到来し、赤外線がマーク210に照射されると、それを構成する蛍光体からの蛍光が併せて受光部217に入射するため、図64(a)のC領域のように、アナログ再生信号 a がさらに上昇する。従って、B領域のアナログ再生信号レベルが予め設定されたゲイン切り換え判定レベル V_{th} を超えているか否かを判定し、超えている場合には増幅部219の増幅率を下げることに

て、実施例8と同様の信号再生を実施できる。

【0478】(光学読取装置の実施例9)図65に実施例9に係る光学読取装置の増幅部及び信号検出部の構成を示す。同図に示すようにこの実施例の光学読取装置は、第1のオペアンプ250と第1～第3の抵抗器 R_1 、 R_2 、 R_3 とからなる第1の差動増幅器251と、第2のオペアンプ252と第4～第6の抵抗器 R_4 、 R_5 、 R_6 とからなる第2の差動増幅器253と、第1のオペアンプ251に接続された第1のコンパレータ254と、その第1のコンパレータ254のスライスレベルを設定する第1的可変抵抗器 V_{R1} と、第2のオペアンプ253に接続された第2のコンパレータ255と、その第2のコンパレータ255のスライスレベルを設定する第2的可変抵抗器 V_{R2} と、前記第1のコンパレータ254の出力信号 f をトリガとして、トリガごとに所定幅のパルスが発生するワンショットマルチバイブレータ256と、そのワンショットマルチバイブレータ256の出力信号を反転するインバータ257と、前記第2のコンパレータ255の出力信号 g と前記インバータ257の出力信号 h との論理積をとるアンドゲート258と、そのアンドゲート258の出力信号 i と前記第1のコンパレータ254の出力信号 f との論理和をとるオアゲート259を備えている。

【0479】この実施例では、第1の差動増幅器251の増幅率が低く、第2の差動増幅器253の増幅率が高く調整され、かつ第1のコンパレータ254のスライスレベルと第2のコンパレータ255のスライスレベルとが同一の値に設定されている。また、ワンショットマルチバイブレータ256より出力されるパルスのパルス幅は、マーク(バーコード)を構成するバーとバーとの間の最も隙間が短い部分を投光でスキャンさせたときに要する時間と同一に調整されている。

【0480】次にこの光学読取装置の動作について説明する。図66は、第1の差動増幅器251から出力される第1のアナログ再生信号 a_1 を示している。同図のAは、ワーク(下地)からの反射光レベルが小さく、マークからの蛍光レベルが大きい場合の信号を示しており、Bはワークからの反射光レベル及びマークからの蛍光レベルが共に小さい場合の信号を示しており、Cはワークからの反射光レベルが大きく、マークからの蛍光レベルが小さい場合の信号を示している。この第1のアナログ再生信号 a_1 を第1のコンパレータ254で2値化すると、図68(a)の2値化信号 f が得られる。

【0481】図67は、第2の差動増幅器253から出力される第2のアナログ再生信号 a_2 を示している。同図のA'は図66のAに対応し、B'は図66のBに対応し、C'は図66のCに対応する。この第2のアナログ再生信号 a_2 を第2のコンパレータ255で2値化すると、図68(b)の2値化信号 g が得られる。

【0482】インバータ257の出力信号 h は、ワンシ

ヨットマルチバイブレータ256より出力されるパルスのパルス幅が、マーク（バーコード）を構成する各バーとバーとの間の最も隙間が短い部分を投光でスキャンさせたときに要する時間と同一に調整されているので、図68(c)のようになる。

【0483】従って、前記第2のコンパレータ255の出力信号gと前記インバータ257の出力信号hとの論理積をアンドゲート258でとると、その出力信号iは図68(d)のようになる。このアンドゲート258の出力信号iと前記第1のコンパレータ254の出力信号fとの論理和をオアゲート259でとると、その出力信号jは図68(e)のようになり、これによってバーコード信号が検出される。

【0484】本実施例では、高レベルの検出信号に対応する第1の2値化信号fと低レベルの検出信号に対応する第2の2値化信号gとを別個に生成し、それらの信号の論理積及び論理和をとることにより全体のアナログ再生信号に対応する2値化信号を得るようにしたので、1つのワーク上に形成された一連のマークから検出される検出信号が部分的にレベル変動を伴う場合であっても、

正確な情報を確実に読み取れる。

【0485】本実施例には、2つのコンパレータ254、255のスライスレベルを一定にしたが、必要に応じてスライスレベルを互いに異なる値に設定することもできる。

【0486】（光学読取装置の実施例10）本実施例は、図65に示す光学読取装置において、2つの差動増幅器251、253の増幅率を同一に設定すると共に、2つのコンパレータ254、255のスライスレベルを互いに異なる値に設定している。

【0487】本実施例の場合は図69に示すように、第1の差動増幅器251及び第2の差動増幅器253から出力されるアナログ再生信号aが同一レベルになり、このアナログ再生信号aが第1のコンパレータ254に設定された第1のスライス信号S₁と第2のコンパレータ255に設定された第2のスライス信号S₂とでスライスされる。

【0488】第1のスライス信号S₁は、アナログ再生信号aの高レベル部分A及びCをスライスし、図68(a)に対応する2値化信号fを生成する。一方、第2のスライス信号S₂は、アナログ再生信号aのうちの低レベル部分Bをスライスし、図68(d)に対応する2値化信号gを生成する。従って、これら第1のコンパレータ254の出力信号fと第2のコンパレータ255の出力信号gとの論理和をオアゲート258でとることにより図68(e)の出力信号jを得ることができ、部分的にレベル変動を伴う検出信号からマーク情報を確実に読み取れる。

【0489】なお、実施例9、10では、差動増幅器とコンパレータとを2つずつ備えた場合について説明した

が、これら差動増幅器及びコンパレータをもっと多くすることもできる。差動増幅器とコンパレータの数を多くすれば、より複雑な検出信号又はアナログ再生信号からも正確な情報の読み取りが可能になる。

【0490】本発明の光学読取システムは、前述の他に次のような用途ならびに特徴も有している。

【0491】1. ファクトリーオートメーション（FA）関係

自動車などの組み立て時の管理、すなわち車種別、輸出先国別、製造年月日や製造ロット別などを潜像マークを用いて、外観を損ねることなく管理できる。

【0492】2. 従来の反射型のバーコードでは読み取れなかった、例えばタイヤなどのような黒い物、あるいはガラスや合成樹脂などの透明な物へマーキングしても、そのマークの読み取りが可能である。

【0493】3. 潜像マークの上に文字やデザインを印刷しても潜像マークを読み取ることができるから、情報保持の重畳化が可能で、商品の値札や商品タグなどの狭いスペースが有効に利用できる。

【0494】4. 前記①ならびに③と同じ理由から、化粧品や薬などデザインも重視する商品、あるいは高級感が要求される各種の化粧箱やパッケージへの利用が有効である。

【0495】5. 工場や現場などでは油やホコリで汚れるため従来の反射型のバーコードでは使用できなかった環境下においても、潜像マークでは読み取りが可能である。

【0496】6. 前記①ならびに③と同じ理由から、顧客への納品伝票（通常、納品伝票は顧客の指定する用紙、フォーマットで顧客が必要な情報しか記入されない）に、隠しコードとしてメーカー側の管理情報をもたせることができる。

【0497】7. カード状のものに隠しコードとして情報を入れ、ゲームカード（バーコードゲーム）として使用可能である。

【0498】8. 前記①ならびに③と同じ理由から、書籍の管理、図書の管理、図面の管理などに用いれば、デザインを損なうことがない。

【0499】9. 偽造、変造、改ざんが極めて困難であるから、入退室管理、出退勤管理、ホテルの如きキーカードなどに適用できる。

【0500】10. 学生証、IDカードなどの偽造、変造、改ざんが防止できるとともに、小型化、省スペース化が可能である。

【0501】11. スタンプカードやポイントカードなどの偽造、変造、改ざんが防止できるとともに、小型化、省スペース化が可能である。

【0502】12. パチンコの景品交換システムに導入して、偽造、変造、改ざんが防止できる。

【0503】

【発明の効果】前記第1、第9、第14の本発明は、蛍光体の平均粒子サイズが当該蛍光体から発する蛍光の最高強度波長より小さい極微粒子状の蛍光体であるから、換言すれば発する蛍光波長の方が粒子より大きいから、蛍光体微粒子から発せられた蛍光はその上方にある蛍光体微粒子を越えて印刷層表面に到達する。そのため蛍光を有効に放射することができ、蛍光の検出が確実であり、信頼性の向上が図れる。

【0504】前記第2、第10、第15の本発明は、蛍光体の平均粒子サイズが励起光の最高強度波長より小さい極微粒子状の蛍光体であるから、換言すれば励起光波長の方が粒子より大きいから、上方に蛍光体微粒子があってもそれを越えて下方の蛍光体粒子まで照射する。そのため蛍光体の活性効率（励起効率）が高く、結果的には蛍光の検出が確実であり、信頼性の向上が図れる。

【0505】前記第3の本発明は、蛍光体が前記一般式(1)、(2)に示すように、光学活性元素としてNd、Yb、Erのいずれか1種以上の元素を含む含酸素酸塩化合物からなる。この蛍光体も微粒子状のもので、結果的には蛍光の検出が確実であり、信頼性の向上が図れる。

【0506】前記第4の本発明は、蛍光体が前記一般式(3)、(4)、(5)に示すように、光学活性元素としてFeとErを有し、その光学活性元素の他にSc、Ga、Al、In、Y、Bi、Ce、Gd、Lu、Laのグループから選択された少なくとも1種の元素を含有している。

【0507】この蛍光体も、従来の蛍光体とは異なった発光スペクトルを有する新規な蛍光体であり、特にセキュリティが要求される分野において好適である。

【0508】前記第5の本発明は、蛍光体が前記一般式(6)、(7)、(8)に示すように、光学活性元素としてYbを有し、その光学活性元素の他にSc、Ga、Al、In、Y、Bi、Ce、Gd、Lu、Laのグループから選択された少なくとも1種の元素を含有している。

【0509】この蛍光体も、従来の蛍光体とは異なった発光スペクトルを有する新規な蛍光体であり、特にセキュリティが要求される分野において好適である。またこの蛍光体は大きさがほぼ揃っており、針状のものはほとんどなく丸みを有しており、組成物中での分散性が良好である。

【0510】前記第6、第11の本発明は、蛍光体が赤外線に対して吸収特性を有する例えばポリメチン系、アントラキノン系、ジチオール金属系、フクロシアニン系、インドフェノール系、アゾ系色素などの有機物を担持させたNb、Yb、Erのグループから選択された1種以上の希土類含有有機物から構成されることにより、前記希土類が高速で読み取るに十分な蛍光出力を有し、かつ様々な励起波長により発光することができる。

【0511】すなわち、Nb、Yb、Erのグループから選択された1種以上を含有する蛍光体はそれぞれの成分で吸収および発光するが、希土類金属は一般に有機化合物に比較して光の吸収効率が低いため、赤外領域に吸収特性を有する有機化合物を加えて光の吸収効率を高くすることにより、希土類金属の発光強度をより向上させることができる。

【0512】また、担持させる有機物によって励起波長が異なることから、蛍光体へ照射する励起波長を種々変えることができる。

【0513】前記第7、第12、第13の本発明は、蛍光体が前記一般式(9)、(10)に示すように、光学活性元素として少なくともNbまたはYbを有し、その光学活性元素の他にMoまたはWの少なくとも1種の酸化物と、アルカリ土類金属とを含有しており、この蛍光体は優れた耐水性、耐久性を有している。

【0514】前記第8の本発明は、 $T_2RO_4 \cdot nH_2O$ で示される塩を含むフラックス材料に、NdまたはYbの少なくとも1種の光学活性元素と、MoまたはWの少なくとも1種の酸化物と、アルカリ土類金属とを入れて焼成した後、前記フラックス材料を溶剤で溶解して除去することを特徴とするものである。

【0515】この方法により作製される蛍光体の粒子サイズは $1\mu m$ 以下の超微細粒子になっており、各種印刷法に適用可能で、用途の拡張ができる。

【0516】前記第16の本発明は、印刷層中の蛍光体粒子の含有率が1重量%を超えて30重量%未満であることから、印刷層の存在が目立たず、そのために潜像形成部材の外観を損ねたりすることがなく、セキュリティを付与するものに好適である。

【0517】前記第17の本発明は、印刷層の厚さを蛍光体粒子の粒子サイズの35倍以内に規制することにより、印刷層の存在が目立たず、そのために潜像形成部材の外観を損ねたりすることがなく、セキュリティを付与するものに好適である。

【0518】前記第18の本発明は、蛍光体微粒子を分散、保持するためのバインダとして、励起光ならびに蛍光に対する光透過率が80%以上のものを使用するから、印刷層への励起光の進入ならびに印刷層内で発した蛍光の外部への放射が効率的に行われる。そのため、蛍光の検出が確実であり、信頼性の向上が図れる。

【0519】前記第19の本発明は、蛍光体粒子が例えば紙などの微細な凹凸を有する繊維集合体上に付着しており、結局、印刷層表面に微細な凹凸が形成される。蛍光体粒子を含む印刷層を例えば合成樹脂フィルムなどのような平滑な面上に形成すると、印刷層表面も平滑となる。この平滑な印刷層に励起光を照射するとその一部が正反射して、蛍光体の活性化に関与しなくなるが、この発明のように蛍光体粒子を繊維集合体上に付着すれば励起光の正反射がほとんどなく、蛍光体の励起効率が高

い。

【0520】前記第20の本発明は、印刷層の可視光吸収率が20%以下であるから、印刷層はほとんど無色、透明に近く、そのために潜像形成部材の外観を損ねたりすることがなく、セキュリティを付与するものに好適である。

【0521】前記第21の本発明は、ミラーの一部に発光素子からの励起光をほとんどすべて透過する透光部を設けることにより、従来のハーフミラーを使用するものに比較して、蛍光体への励起光量を増加することができ、蛍光体の活性が効果的に行われる。

【0522】さらにミラーによる蛍光の反射量が従来のハーフミラーを使用するものに比較して多い。そのため、蛍光の検出が確実であり、信頼性の向上が図れる。

【0523】前記第22の本発明は、発光素子から照射される励起光の放射パターンがバーコードの長手方向に長い楕円形になっているため、従来の円形の放射パターンに比較して（即ち、円形放射パターンの直径と楕円形放射パターンの短軸を同寸とした場合）に照射面積が増大する。そのため発光強度が大となり、蛍光の検出が確実であり、信頼性の向上が図れる。

【0524】前記第23の本発明は、潜像形成部材の搬送速度 v が、スリット部材のスリット開口長さ d と、蛍光体の立ち上がり時間 t_u との関係で規制されているため、読み取るべき情報（例えば1本のバーコード）だけを確実に、かつ時間的に無駄なく読み取ることができ、そのため読み取りの信頼性を向上するとともに、高速読み取りが可能となる。

【0525】前記第24の本発明は、潜像形成部材の搬送速度 v が、蛍光体を印刷した部分、例えばバーの間隔 l と、蛍光体の立ち下がり時間 t_d との関係で規制されているため、隣のバーの残光の影響がなく読み取るべき情報だけを確実に読み取り、信頼性が向上する。

【0526】前記第25の本発明は、第2の凸レンズと受光素子との間にスリット部材を配置することにより、潜像形成部材の厚さがある程度変更しても潜像形成部材の搬送が可能となり、スリット部材の損傷が防止できる。

【0527】前記第26の本発明は、発光素子として集光性ならびに指向性に優れた半導体レーザダイオードを用い、その駆動回路としてオートマッチックパワーコントロール機能を備えた回路を使用して、励起光をモニタしながら励起光の出力状態を制御しているため、励起光のパルス間隔ならびにパルス強度が一定しており、安定した光学読取装置が提供できる。

【0528】前記第27の本発明は、潜像形成部材の搬送速度 v と、スリット部材のスリット開口長さ d と、蛍光体の立ち上がり時間 t_u との関係が規定されているため、読み取るべき情報だけを確実に、かつ時間的に無駄なく読み取ることができ、高速読み取りシステムが提供

できる。

【0529】前記第28の本発明は、潜像形成部材の搬送速度 v と、蛍光体を印刷した部分、例えばバーの間隔 l と、蛍光体の立ち下がり時間 t_d との関係が規定されているため、隣のバーの残光の影響がなく読み取るべき情報だけを確実に読み取り、信頼性の高い読み取りシステムが提供できる。

【0530】前記第29、30の本発明は前述のような構成になっており、物品の仕分けが自動的に効率よくかつ確実に行われる。

【0531】前記第31、32の本発明は、データ部の走査開始位置に先だて、十分長く連続する導入部を蛍光体層によって設けることにより、データ部の略全域に亘って均一なコントラストが維持され、従来のデータ検出方法あるいは装置を用いた検出と互換性を維持しながら、データの読み取り誤差を可及的に減少可能とするとともに、データの検知環境の変化が容易且つ的確に判断できる。

【0532】更に、検知用マークを、従来のバーコードマークを反転印刷したものとする事により、特別なマーク作成手段を使用することなく、マークの作成が容易に行なえる。

【0533】更にまた、マークの導入部における蛍光の強度を検知し、その値からデータ部の判定時における比較値を作成することにより、マーク検出が環境の変化にかかわらず的確に行なえる。

【0534】マークにおける導入部の長さをデータ部の連続部分より十分長く設定しているため、導入部における蛍光の強度を先ず検出し、その値を基準としてデータ部から発生される蛍光の強度を比較することにより、データ部に形成されたマーク内容が正確に判定できる。

【0535】前記第33、34の本発明は、蛍光の大きさは別に入射光それ自身の大きさを検出し、それをもとにして比較値を作成するように構成したので、光検出手段の劣化やゴミの付着に起因した蛍光成分の減少に対しても、的確にマーク形成位置の検出が行なえる。

【0536】また、入射光の強度が一定レベルを超えたときにのみ、マークの有無の判定動作を行なわせることにより、ノイズによる誤判定を可及的に防止することができる。

【0537】前記第35、36の本発明は、一定の時間間隔をもって断続する照射光を使用し、反射光と蛍光とを選択的に取り出し、更に両者の位相の違いを利用して蛍光の成分を分離するように構成したので、使用環境に影響されることなく、蛍光物質を利用した光によるマーク検知が確実に行なえる。

【0538】第37の本発明によれば、増幅部の増幅率を受光部に入射する反射光の強度に応じて切り換えることによって、アナログ再生信号のレベルを予め信号検出部に設定されたスライス信号レベルに合致させることが

できるので、下地の物性の如何に関係なく、常に一定レベルのスライス信号で所望の2値化信号を得ることができ、各種の素材からなるワーク上に形成された潜像情報を、1台の読み取り装置にて高精度に読み取ることができ。

【0539】第38の本発明によれば、増幅部の増幅率を受光部に入射する反射光の強度及び蛍光の強度に応じて切り換えるようにしたので、より高精度にアナログ再生信号のレベルをスライス信号のレベルに合致させることができ、潜像信号の読み取りをより高精度に行うことができる。

【0540】第39の本発明によれば、信号検出部に取り込まれたアナログ再生信号を、そのレベル変動に応じた2以上のスライスレベルを有する2以上のスライス信号でスライスして、各レベルごとのアナログ再生信号の2値化信号を得、これら各レベルごとの2値化信号の論理和をとることによって全体のアナログ再生信号に対応する2値化信号を得るようにしたので、1つのワーク上に形成された一連の潜像から検出されるアナログ再生信号が部分的にレベル変動を伴う場合にも、潜像情報を正確に読み取ることができる。

【0541】第40の本発明によれば、アナログ再生信号のレベルに応じて増幅器の増幅率を調整し、特定のスライスレベルを有する1つのスライス信号でアナログ再生信号をスライスすることによって各レベルごとのアナログ再生信号の2値化信号を得、それらの論理和をとることによって全体のアナログ再生信号に対応する2値化信号を得るようにしたので、やはり請求項5に記載の発明と同様に、1つのワーク上に形成された一連の潜像から検出されるアナログ再生信号が部分的にレベル変動を伴う場合にも、潜像情報を正確に読み取ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る桂皮酸ネオジウム・イッテルビウム(1/1)複合塩の発光スペクトル図である。

【図2】その桂皮酸ネオジウム・イッテルビウム(1/1)複合塩中のNd/Ybのモル比と発光強度との関係を示す特性図である。

【図3】励起光の照射タイミングと2種類の蛍光体の発光状態を示す特性図である。

【図4】スリットの長さ、潜像形成部材の搬送速度ならびに印刷層の間隔などの関係を説明するための図である。

【図5】本発明におけるインクジェットプリンタ用インクの粘度と、相対出力および液滴の大きさの変動率との関係を示す特性図である。

【図6】本発明におけるインクジェットプリンタ用インクの表面張力と液滴の大きさの変動率との関係を示す特性図である。

【図7】本発明におけるインクジェットプリンタ用イン

クの比抵抗と液滴の大きさの変動率との関係を示す特性図である。

【図8】本発明におけるインクジェットプリンタ用インクのpHと分散安定性との関係を示す特性図である。

【図9】試料1~7に係る蛍光体の仕込み原料の種類と割合を示す図である。

【図10】試料8~15に係る蛍光体の仕込み原料の種類と割合を示す図である。

【図11】試料1~7に係る蛍光体の焼成温度、蛍光体の組成ならびに粒子サイズを示す図である。

【図12】試料8~15に係る蛍光体の焼成温度、蛍光体の組成ならびに粒子サイズを示す図である。

【図13】本発明の実施例に係る試料1の蛍光体の発光スペクトル図である。

【図14】本発明の実施例に係る試料7の蛍光体の発光スペクトル図である。

【図15】比較例に係る試料15の蛍光体の発光スペクトル図である。

【図16】本発明の実施例に係る試料16~20の蛍光体の仕込み原料の種類と割合と焼成条件を示す図である。

【図17】本発明の実施例に係る試料16の蛍光体($\text{ErY}_3(\text{FeAl})_5\text{O}_{12}$)の発光スペクトル図である。

【図18】Geフォトダイオードの分光感度特性図である。

【図19】InGaAsフォトダイオードの分光感度特性図である。

【図20】本発明の実施例に係る試料21~25の蛍光体の仕込み原料の種類と割合と焼成条件を示す図である。

【図21】本発明の実施例に係る試料21の蛍光体 $\text{Yb}_{0.3}\text{Y}_{2.7}\text{Al}_6\text{O}_{12}$ の吸収発光スペクトル図である。

【図22】本発明の実施例に係る蛍光体 $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_6\text{O}_{12}$ 中のYbのモル分率(X)の値を種々変えた場合の発光強度の変化を示す図である。

【図23】実施例12で得られた蛍光体の発光スペクトル図である。

【図24】実施例12で得られた蛍光体のパルス光励起に対する応答波形図である。

【図25】実施例12で得られた蛍光体の粒子構造の写真である。

【図26】実施例12と比較例9で得られた蛍光体を純水に浸漬させたときの回収率の経時変化を示す特性図である。

【図27】インクジェット記録方式のうちの電界制御方式を説明するための原理説明図である。

【図28】本発明の実施例に係る潜像を形成した郵便物の平面図である。

【図29】本発明の実施例に係る潜像を形成した郵便物

の他の例の平面図である。

【図30】郵便物におけるバーコード情報の付与と、その情報の読み取りの工程を説明するためのフローチャートである。

【図31】本発明の光学読取装置の実施例1を示す概略構成図である。

【図32】その読取装置に使用するミラーの平面図である。

【図33】その読取装置に使用するスリット部材の機能を説明するための一部断面図である。

【図34】この実施例で使用される半導体チップから出力されるレーザ光の放射パターンを示す図である。

【図35】その放射パターンと、印刷されたバーコードパターンの位置関係を説明するための図である。

【図36】その放射パターンと、傾斜したバーコードパターンとの関係を説明するための図である。

【図37】光学読取装置の実施例2で用いられる反射ミラーの平面図である。

【図38】その反射ミラーを使用した光学読取装置の一部概略構成図である。

【図39】光学読取装置の実施例3を説明するための図である。

【図40】光学読取装置の実施例3を説明するための図である。

【図41】蛍光体の残光を利用した検出方法での、発光素子の発光タイミングならびに受光素子の出力の状態を示すタイミングチャートである。

【図42】光学読取装置の実施例4の概略構成を示すブロック図である。

【図43】その光学読取装置に使用される半導体レーザダイオードの構成を示す図である。

【図44】光学読取装置の実施例5の基本的な構成を示す概略図である。

【図45】マークの形成状態を示す説明図である。

【図46】その光学読取装置の全体的な構成を示すブロック図である。

【図47】マークの検出状態を説明するための図である。

【図48】マーク検出部における動作のフローチャートである。

【図49】光学読取装置の実施例6の基本的な構成を示す概略図である。

【図50】その光学読取装置の全体の構成を具体的に示すブロック図である。

【図51】その光学読取装置のマーク検出部の詳細を示すブロック図である。

【図52】その光学読取装置の各種信号のタイミングチャートである。

【図53】光学読取装置の実施例7の基本的な構成を示す概略図である。

【図54】その光学読取装置の全体の構成を具体的に示すブロック図である。

【図55】その光学読取装置のマーク検出部の詳細を示すブロック図である。

【図56】その光学読取装置の各種信号のタイミングチャートである。

【図57】ワーク上に形成されるマーク、接着剤層ならびに保護シートの状態を示す拡大断面図である。

【図58】光学読取装置の実施例8を示すブロック図である。

【図59】その光学読取装置の配置構成を示す図である。

【図60】その光学読取装置におけるマークの読み取り手順を示すフローチャートである。

【図61】その光学読取装置におけるアナログ再生信号の波形図である。

【図62】その光学読取装置における検出信号とアナログ再生信号と2値化信号との関係を示す説明図である。

【図63】光学読取装置の実施例9における配置構成を示す図である。

【図64】その光学読取装置のアナログ再生信号の波形図である。

【図65】光学読取装置の実施例10における増幅部及び信号検出部の構成図である。

【図66】その光学読取装置の第1の差動増幅器から出力される第1のアナログ再生信号の波形図である。

【図67】その光学読取装置の第2の差動増幅器から出力される第2のアナログ再生信号の波形図である。

【図68】その光学読取装置の各部から出力される2値化信号の波形図である。

【図69】光学読取装置の実施例11における信号2値化方法を示す説明図である。

【図70】従来の光学読取装置の構成を示す説明図である。

【図71】その光学読取装置におけるアナログ再生信号の波形図である。

【符号の説明】

10 潜像形成部材

13 郵便物

18 印刷層

19 ラベル

22 OCR

23 IJP

24 バーコード区分け装置

25 読取装置

26 半導体レーザ駆動装置

27 半導体レーザ

29 ミラー

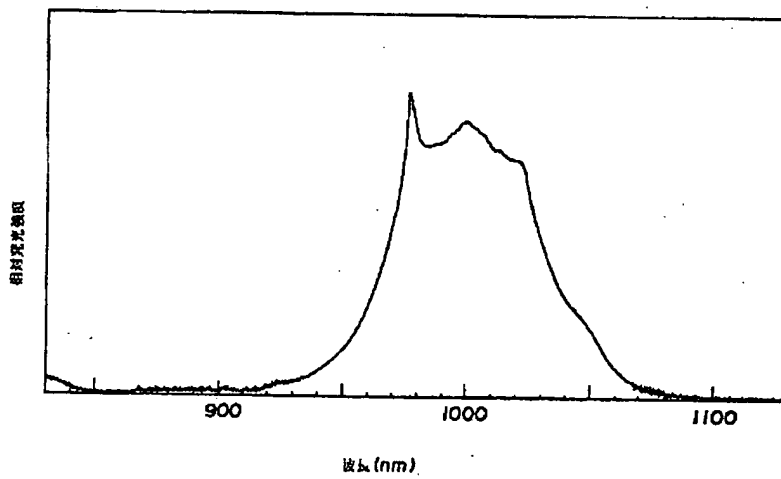
30 第1平凸レンズ

50 31 第2平凸レンズ

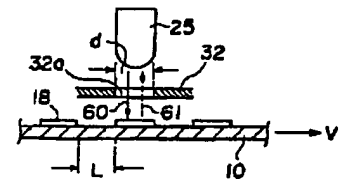
32 スリット部材
32a スリット
33 フィルタ
34 フォトダイオード
35 透孔
51 放射パターン
55 有価証券
60 励起光
61 蛍光
62 搬送手段

63 長軸
64 短軸
74 駆動回路
75 半導体レーザーダイオード
77 受光回路
79 ホールド回路
 t_u 蛍光体の立ち上がり時間
 t_d 蛍光体の立ち下がり時間
 v 潜像形成部材の搬送速度
10 L 印刷層の間隔

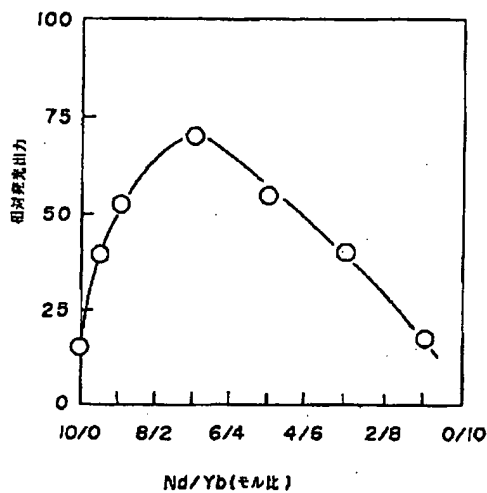
【図1】



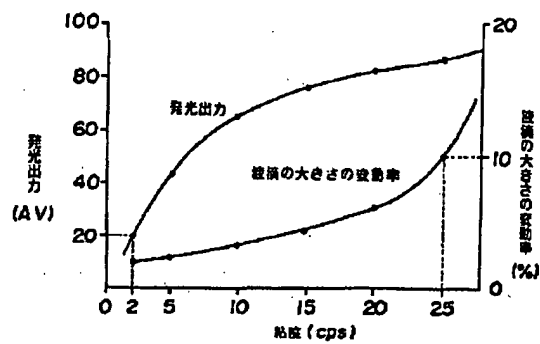
【図4】



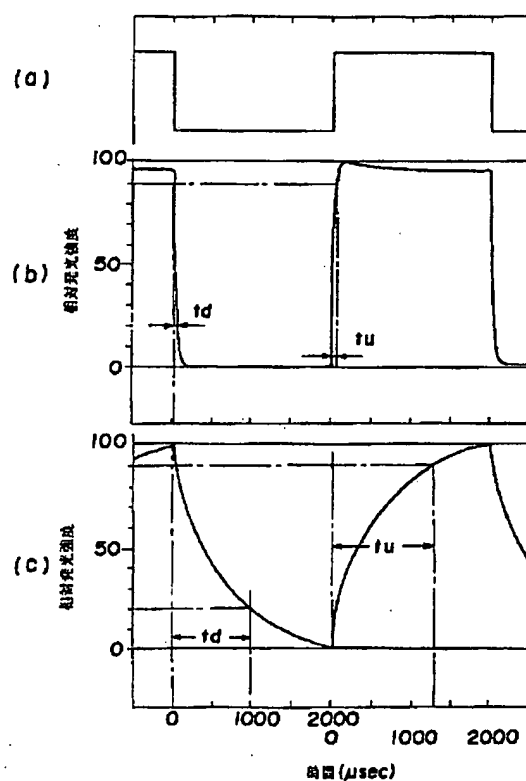
【図2】



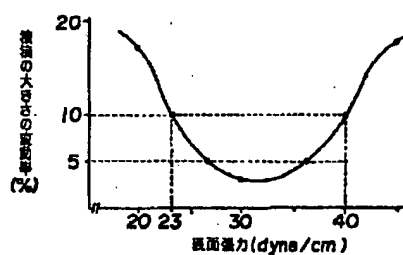
【図5】



【図3】



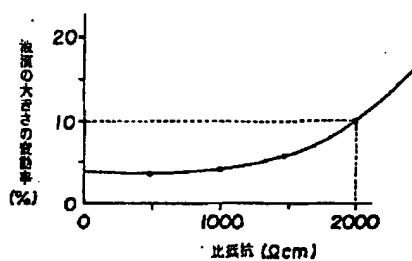
【図6】



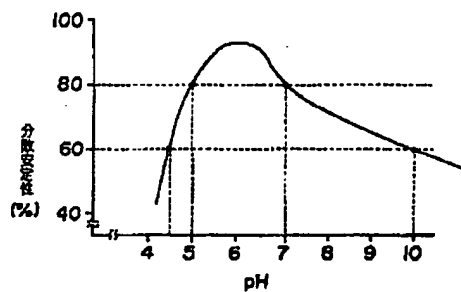
【図11】

試料	焼成温度 (°C)	紫外線光線	粒子サイズ (μm)
試料1	700°C	Nd _{0.1} Yb _{0.1} Y _{0.8} PO ₄	0.6
試料2	750°C	Nd _{0.1} Yb _{0.1} Gd _{0.1} Y _{0.7} PO ₄	0.8
試料3	670°C	Nd _{0.1} Yb _{0.1} Gd _{0.1} Y _{0.7} PO ₄	0.4
試料4	850°C	Nd _{0.02} Y _{0.98} PO ₄	2.6
試料5	750°C	Nd _{0.02} La _{0.5} Y _{0.98} PO ₄	1.0
試料6	700°C	Nd _{0.02} La _{0.3} Gd _{0.68} PO ₄	3.3
試料7	750°C	Yb _{0.1} Y _{0.9} PO ₄	1.0

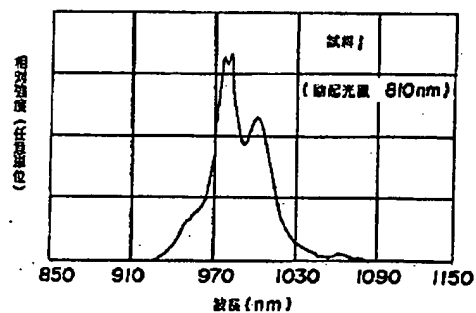
【図7】



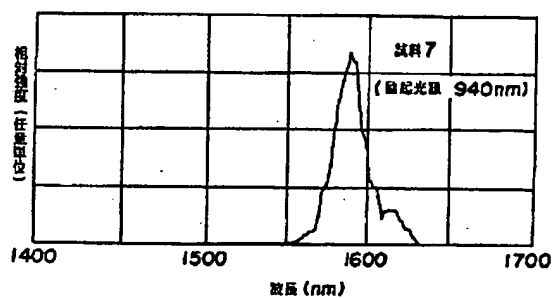
【図8】



【図13】



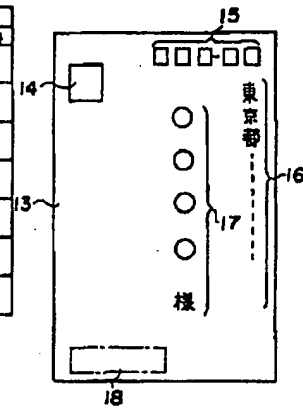
【図14】



【図9】

	仕込み原料 (g)								
	Nd ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Li ₂ CO ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄	LiH ₂ PO ₄
試料1	3.5	4.0	—	—	17.5	—	—	—	65.0
試料2	3.5	4.0	—	3.6	15.3	—	—	—	65.0
試料3	3.5	4.0	—	3.6	15.3	—	—	10.0	51.0
試料4	0.8	—	—	—	21.5	—	—	—	65.0
試料5	0.8	—	—	—	15.3	9.8	—	—	65.0
試料6	0.8	—	—	24.5	—	9.8	—	—	65.0
試料7	—	2.5	—	—	12.7	—	—	—	65.0

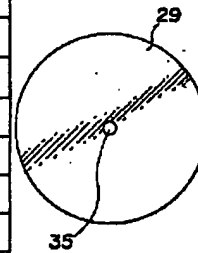
【図28】



【図10】

	仕込み原料 (g)								
	Nd ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Li ₂ CO ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄	LiH ₂ PO ₄
試料8	—	2.5	—	16.8	—	—	—	—	65.0
試料9	—	7.4	0.1	—	9.8	—	—	—	65.0
試料10	—	—	0.1	—	6.7	—	—	—	65.0
試料11	15.2	—	—	—	—	—	—	10.4	46.8
試料12	7.6	—	—	—	—	7.3	—	10.4	46.8
試料13	6.8	7.8	—	—	—	—	—	10.4	46.8
試料14	—	—	0.1	—	6.7	—	—	10.4	46.8
試料15	30.0	4.0	—	—	—	—	11.0	14.0	—

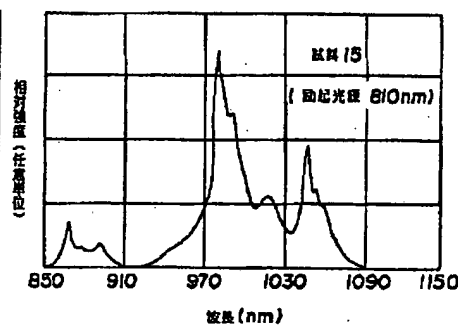
【図32】



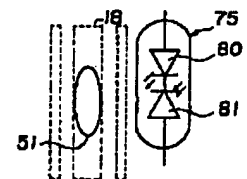
【図12】

試料	焼成温度 (°C)	紫外蛍光体	粒子サイズ (μm)
試料8	850°C	Yb _{0.1} Gd _{0.9} PO ₄	3.5
試料9	750°C	Yb _{0.3} Er _{0.005} Y _{0.695} PO ₄	0.9
試料10	750°C	Er _{0.005} Y _{0.995} PO ₄	0.9
試料11	700°C	LiNdP ₄ O ₁₂	1.2
試料12	700°C	LiNd _{0.6} La _{0.4} P ₄ O ₁₂	1.0
試料13	700°C	LiNd _{0.9} Yb _{0.1} P ₄ O ₁₂	1.8
試料14	700°C	LiEr _{0.005} Y _{0.995} P ₄ O ₁₂	1.5
試料15	750°C	LiNd _{0.9} Yb _{0.1} P ₄ O ₁₂	6.0

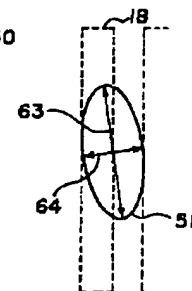
【図15】



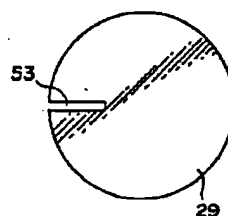
【図35】 【図43】



【図36】



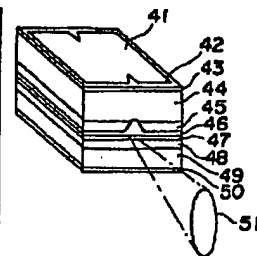
【図37】



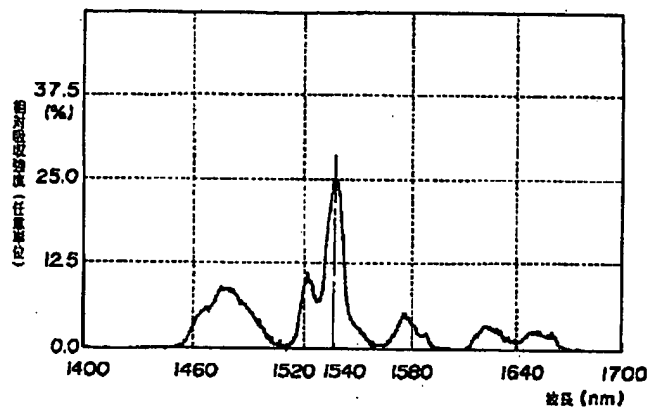
【図16】

	蛍光体	Er ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	LiF	焼成条件
試料16	Er _{0.2} Y _{2.8} Fe _{1.8} Al _{3.5} O ₁₂	32.4	265.8	-	-	100.8	180.0	-	5.4	1200°C, 4時間
試料17	Er _{0.5} Y _{2.5} Fe _{1.8} Ga _{3.5} O ₁₂	81.0	237.3	-	-	100.8	-	275.8	5.4	1200°C, 4時間
試料18	Er _{0.2} Gd _{2.8} Fe _{2.5} Al _{2.5} O ₁₂	32.4	-	360.9	-	168.0	107.1	-	5.4	1200°C, 4時間
試料19	Er _{0.6} La _{0.96} Fe _{0.3} Al _{0.3} O ₃	19.1	-	-	309.5	47.9	71.4	-	20.9	1200°C, 4時間
試料20	Er _{0.02} La _{0.98} Fe _{0.1} Ga _{0.3} O ₃	7.7	-	-	319.3	16.0	-	168.7	20.9	1200°C, 4時間

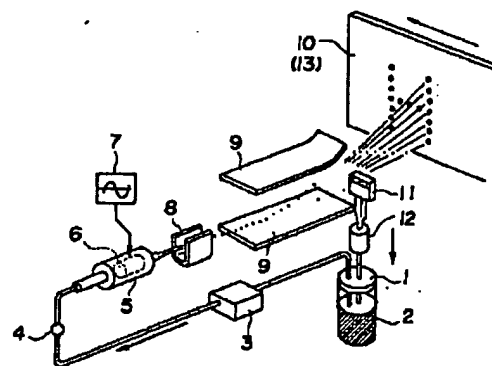
【図34】



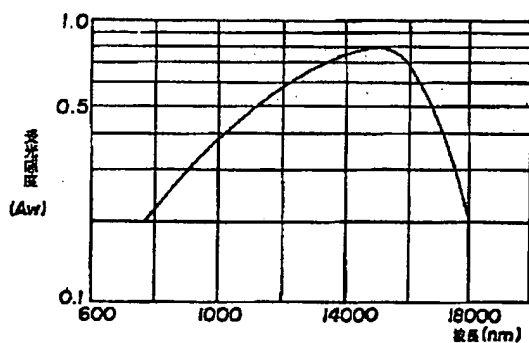
【図17】



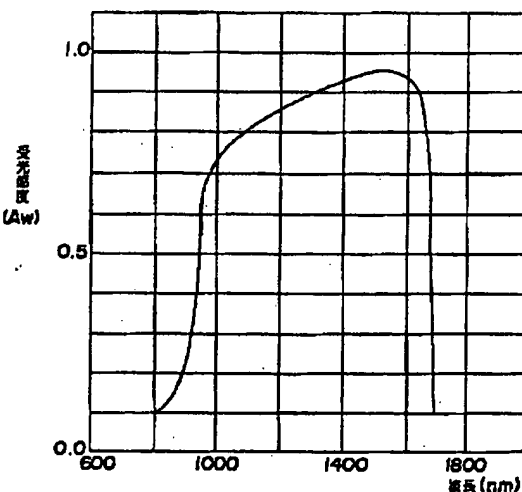
【図27】



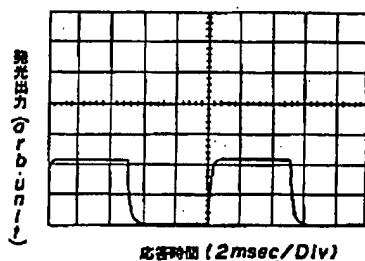
【図18】



【図19】



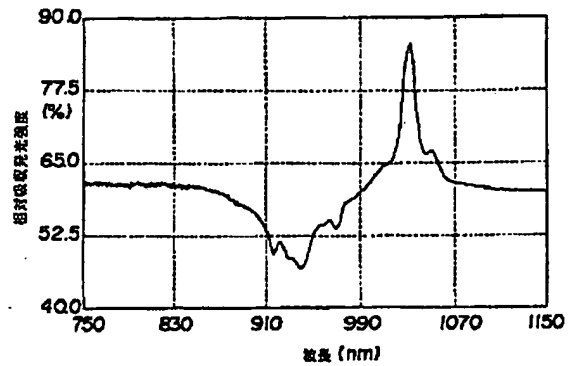
【図24】



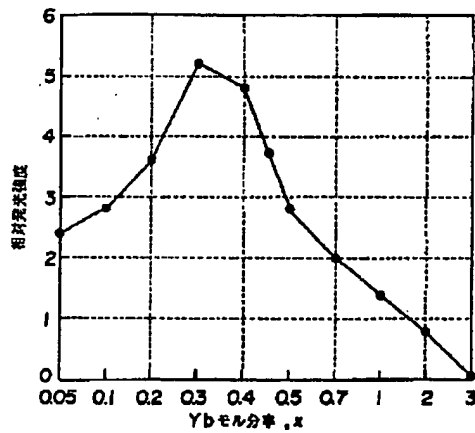
【図20】

	Y ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	LiF
試料 21	91.5	17.7	76.5	—	—	7.8
試料 22	—	11.8	68.9	48.9	14.0	7.8
試料 23	88.1	23.6	—	—	14.1	7.8
試料 24	131.9	17.6	45.9	—	—	23.4
試料 25	139.2	8.8	41.3	—	8.5	23.4

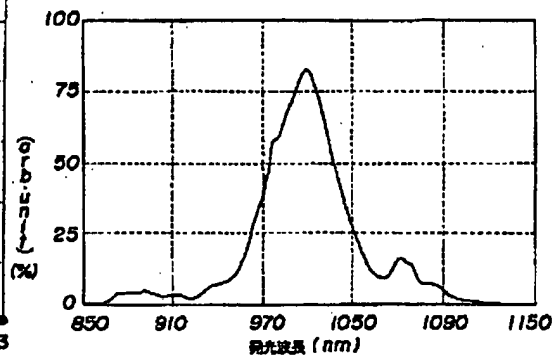
【図21】



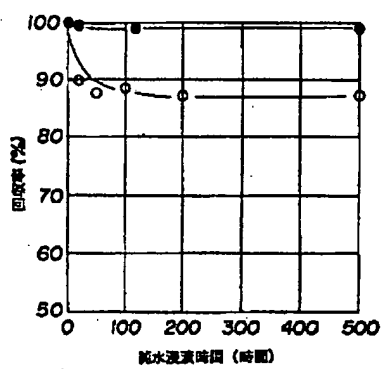
【図22】



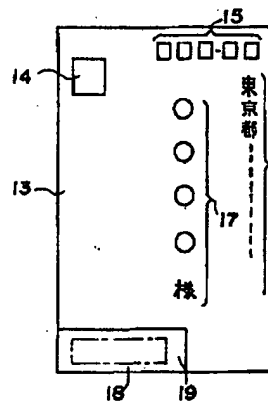
【図23】



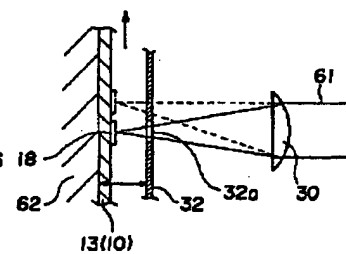
【図26】



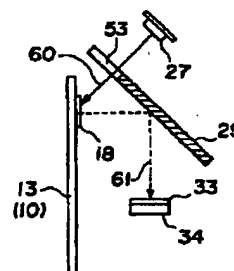
【図29】



【図33】

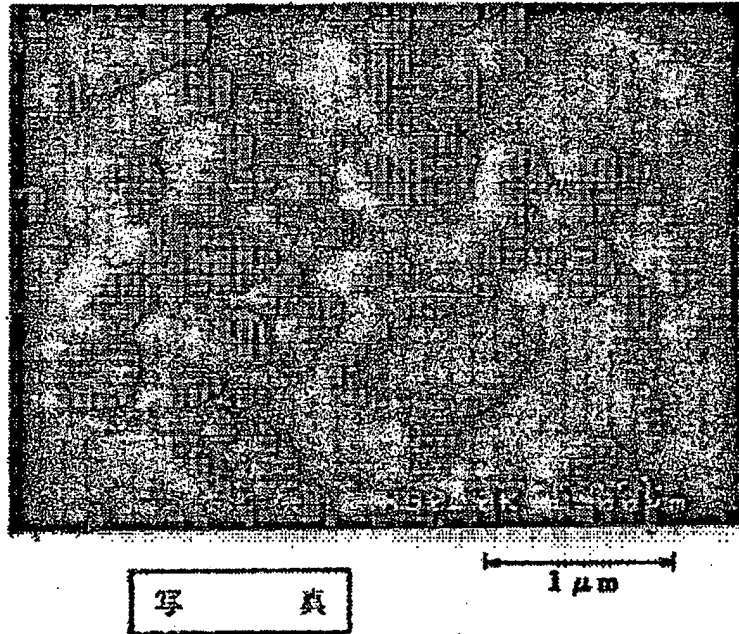


【図38】

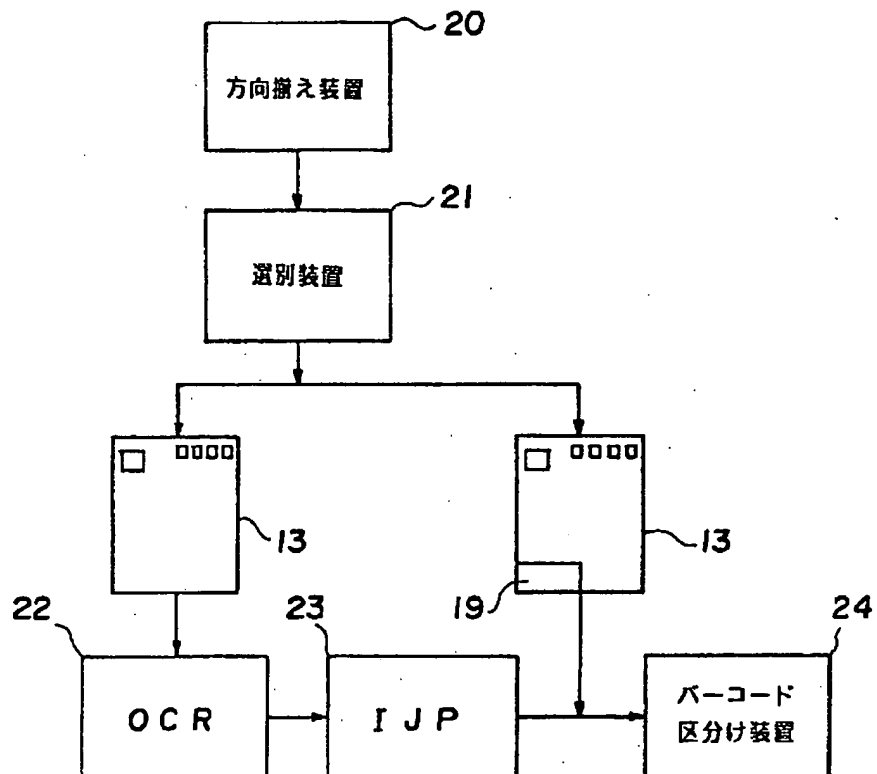


【図25】

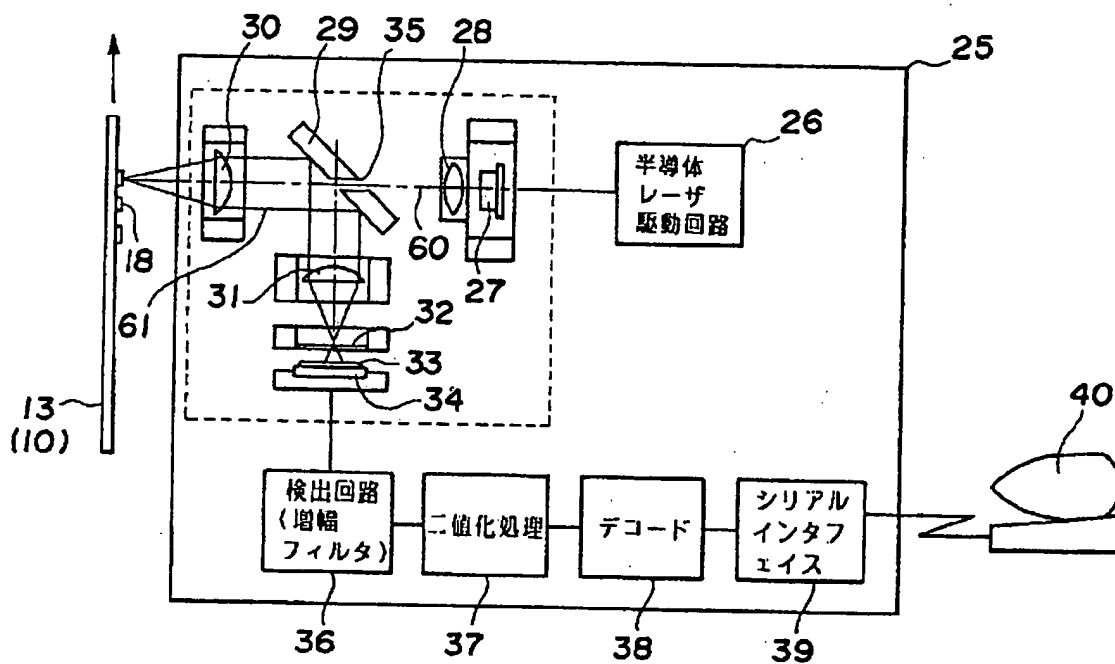
図面代用写真



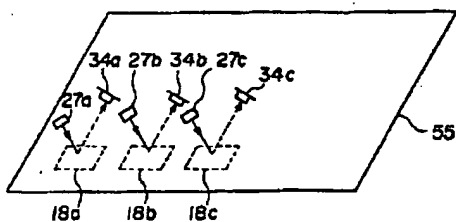
【図30】



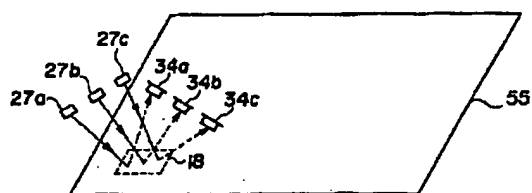
【☒31】



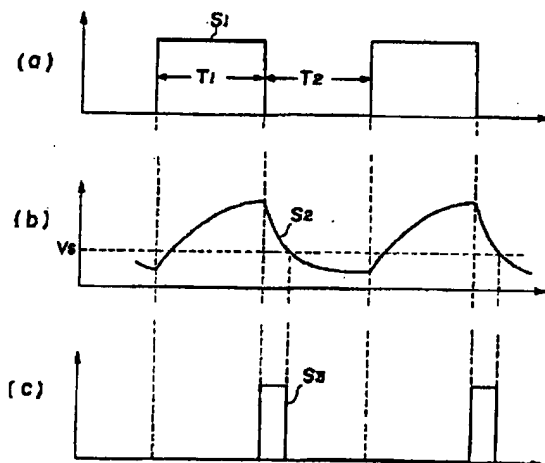
【圖39】



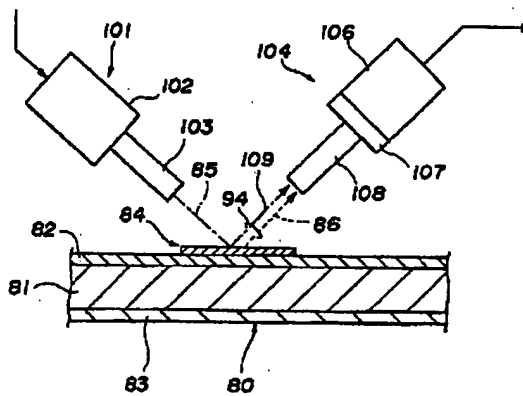
【図40】



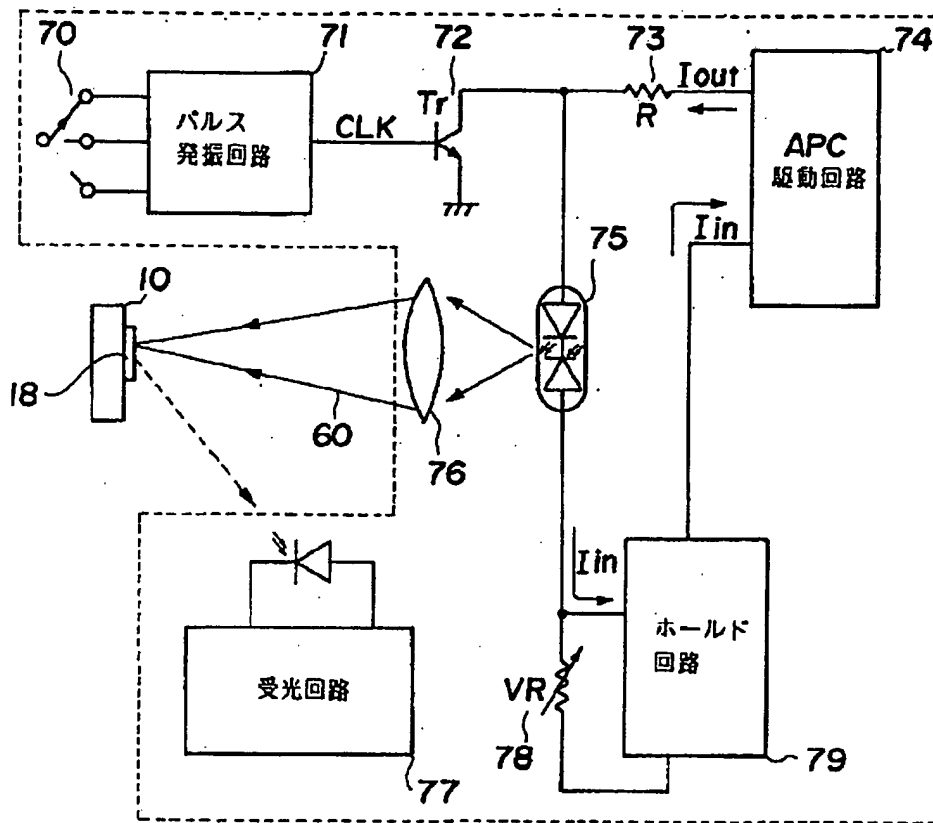
【例41】



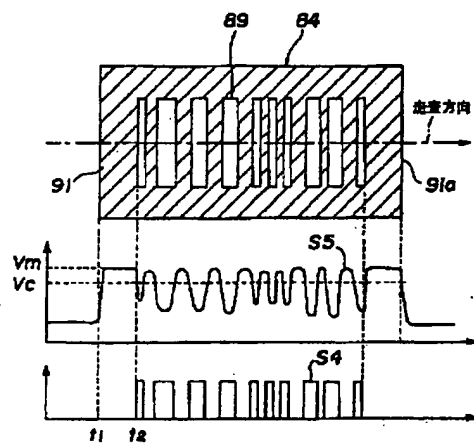
【图44】



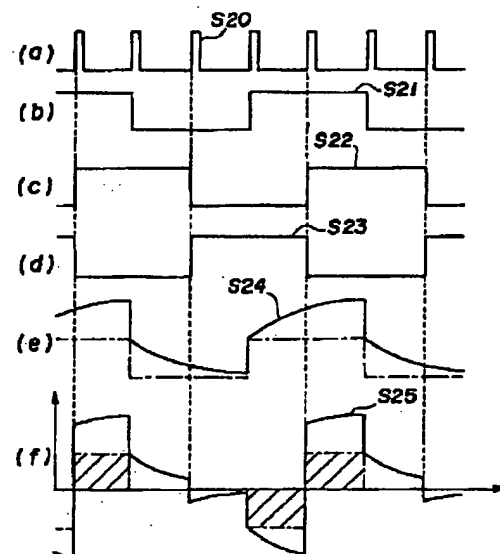
【図42】



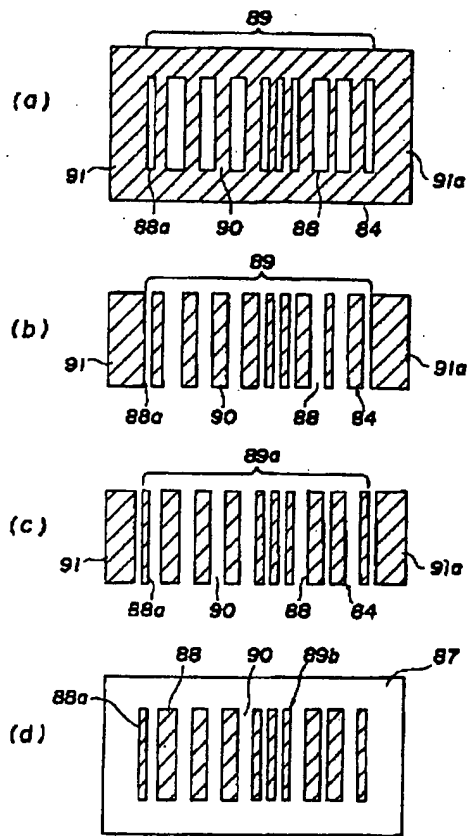
【図47】



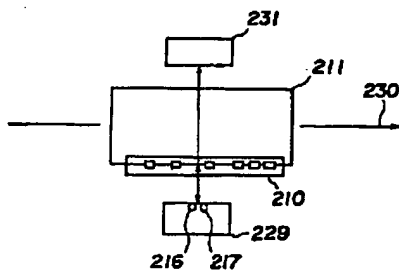
【図56】



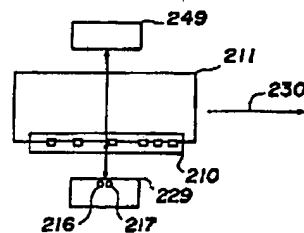
【図45】



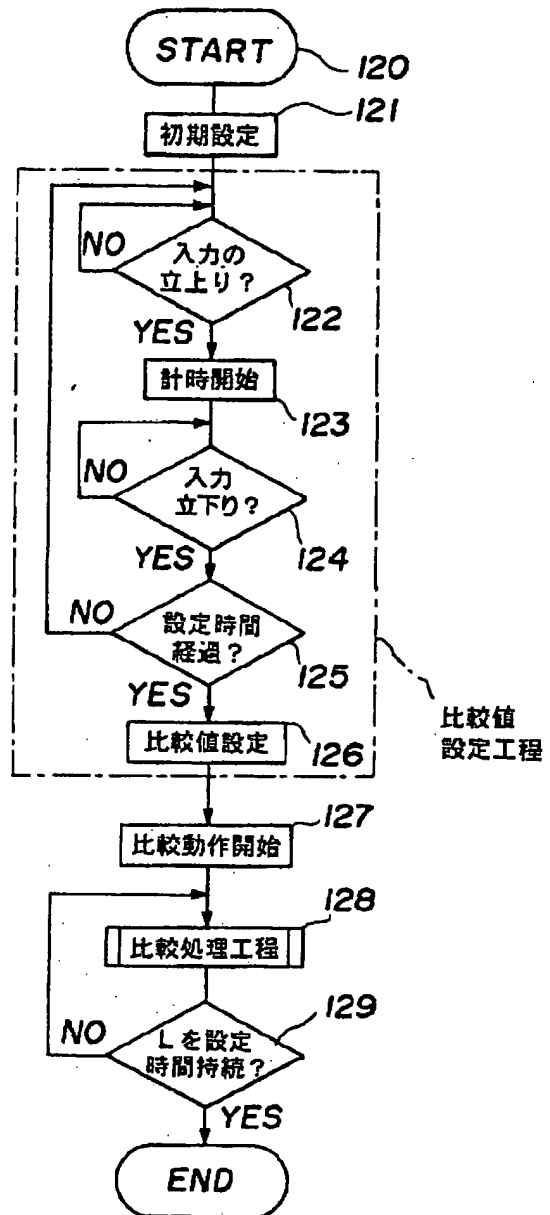
【図59】



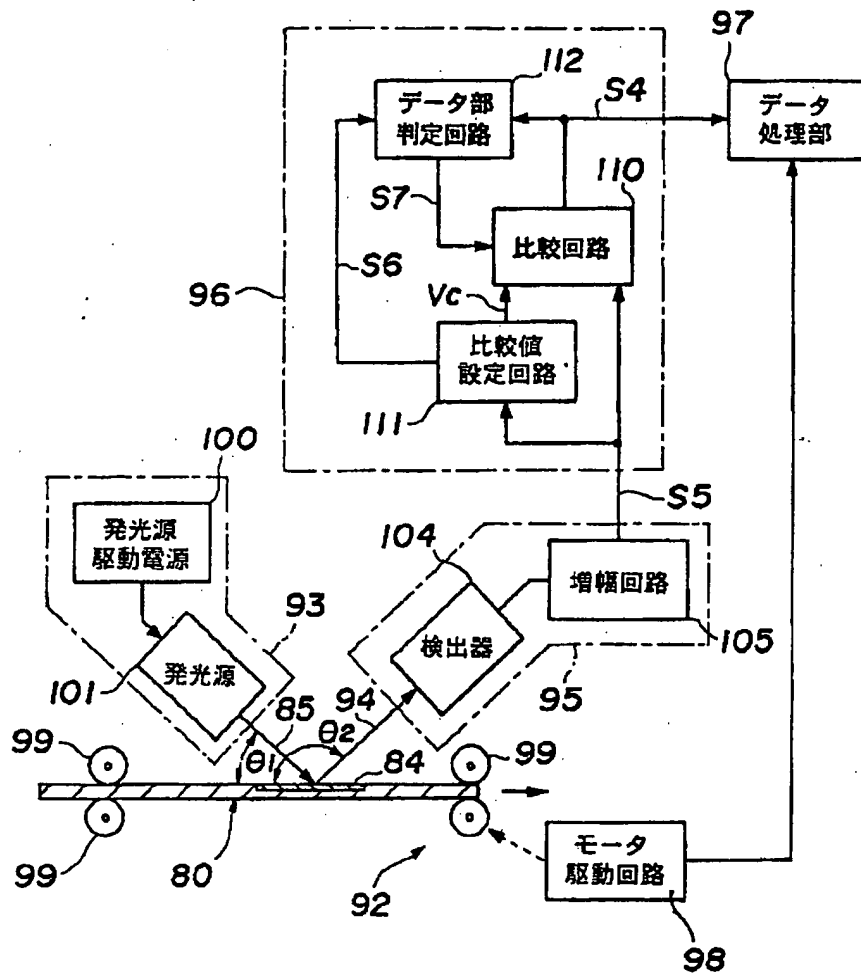
【図63】



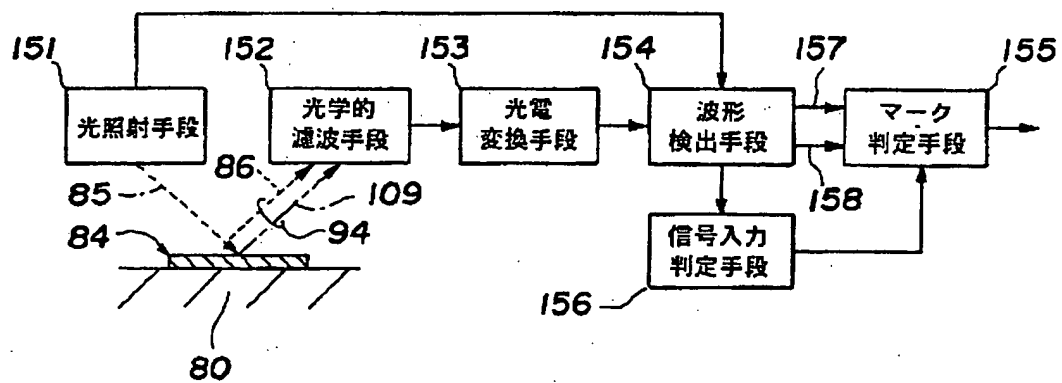
【図48】



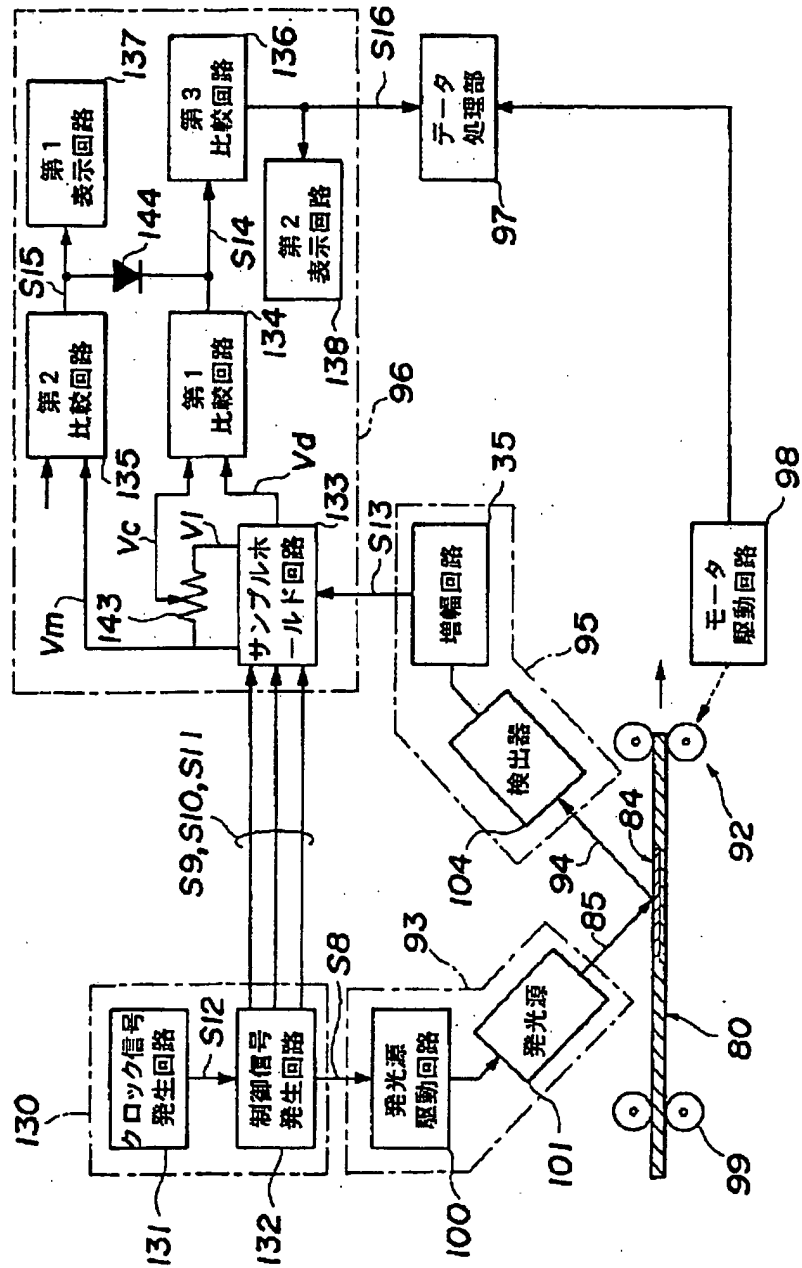
【図46】



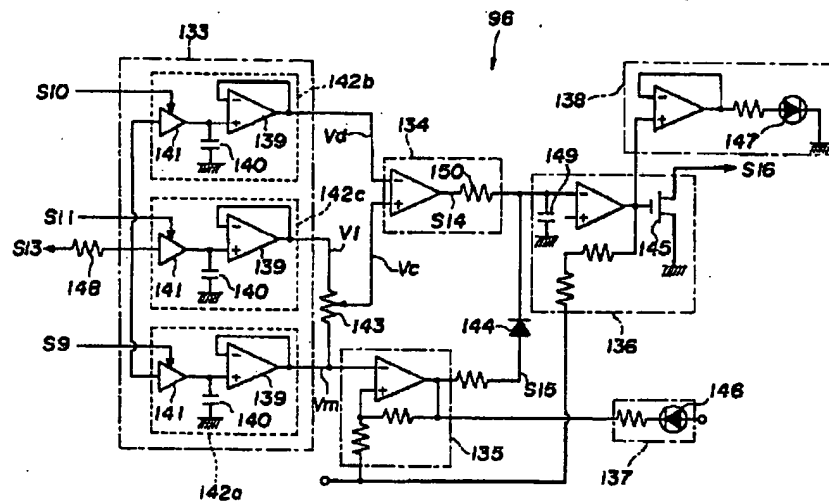
【図49】



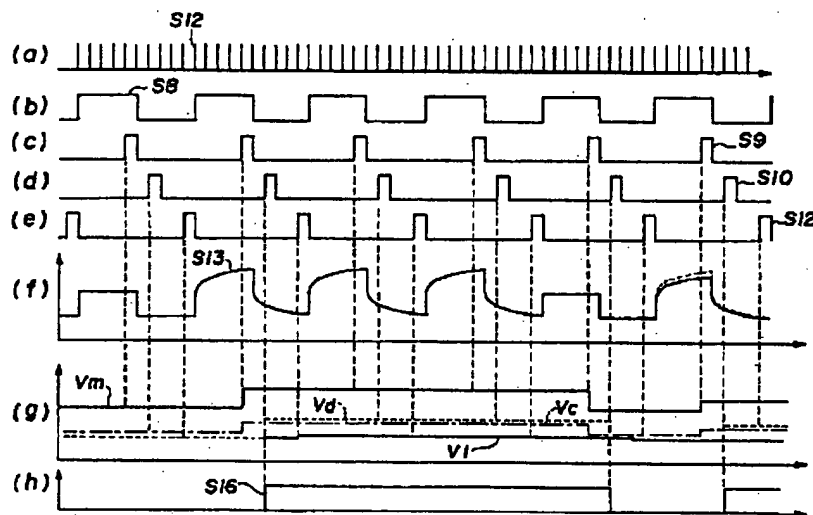
【図50】



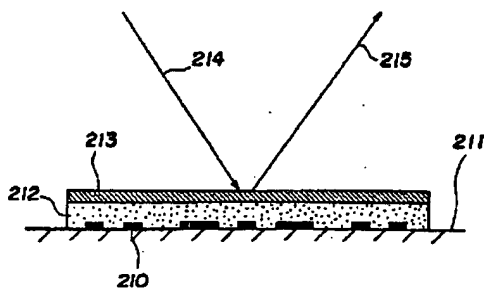
【図51】



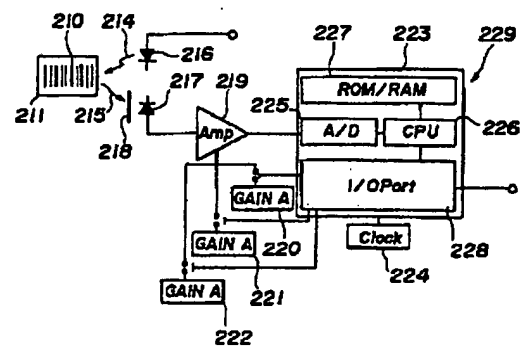
【図52】



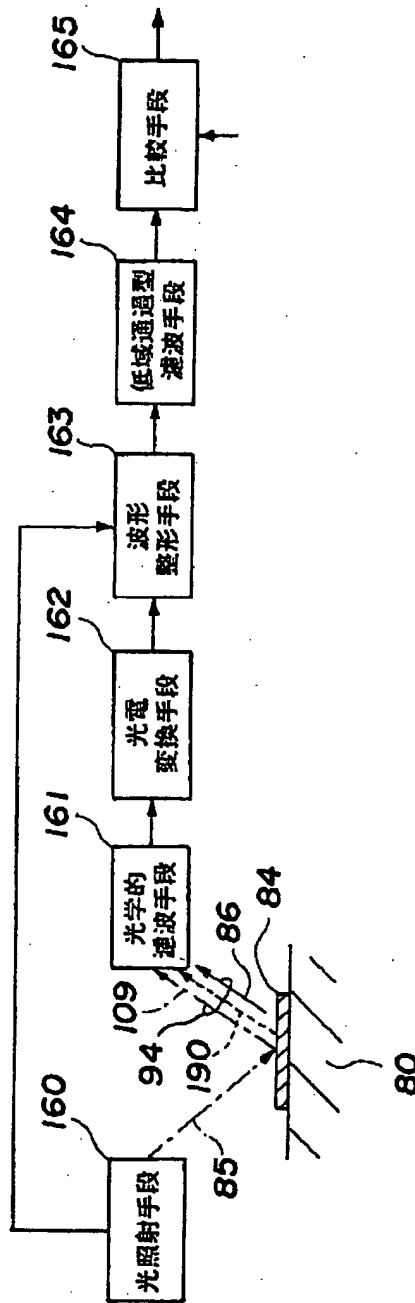
【図57】



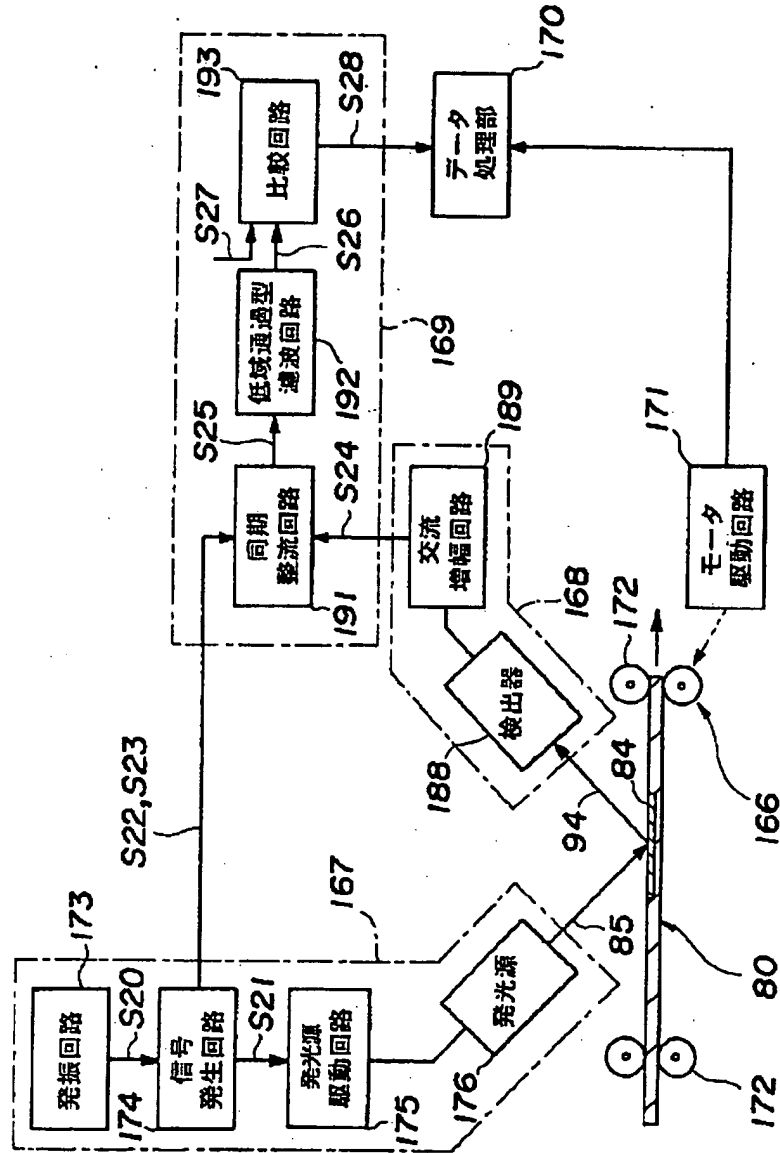
【図58】



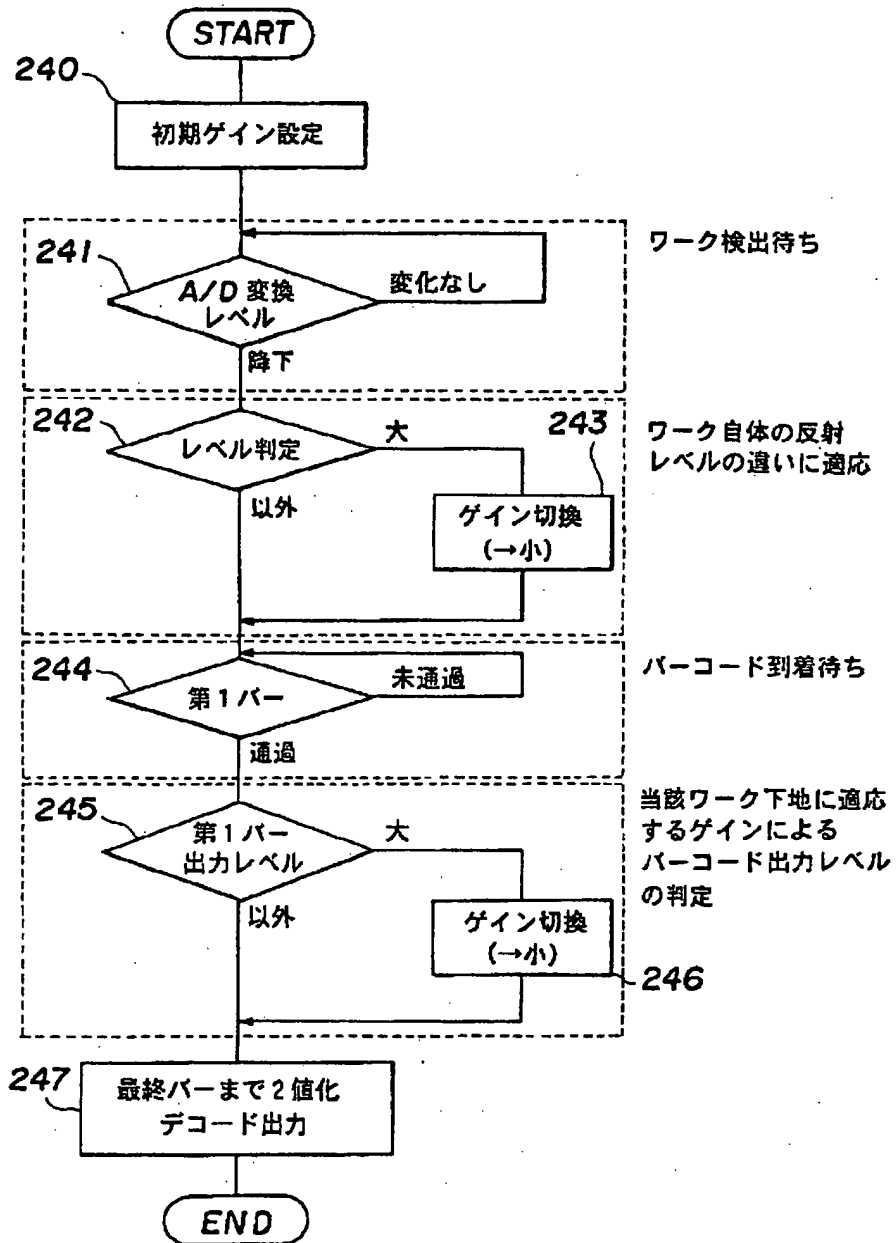
【図53】



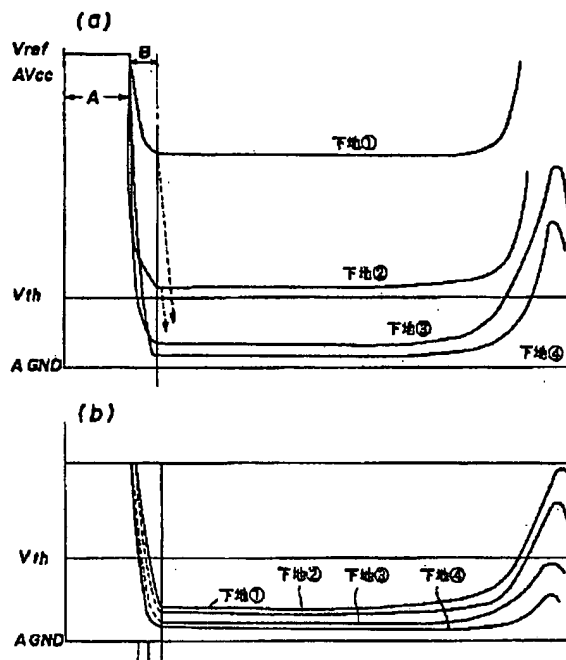
【図54】



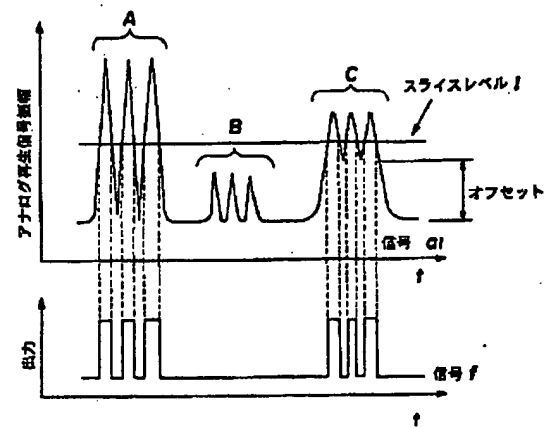
【図60】



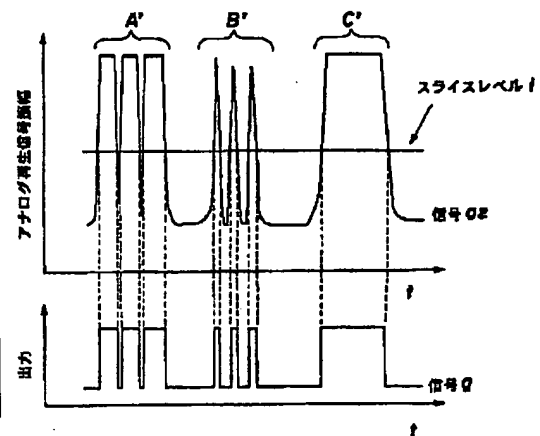
【図61】



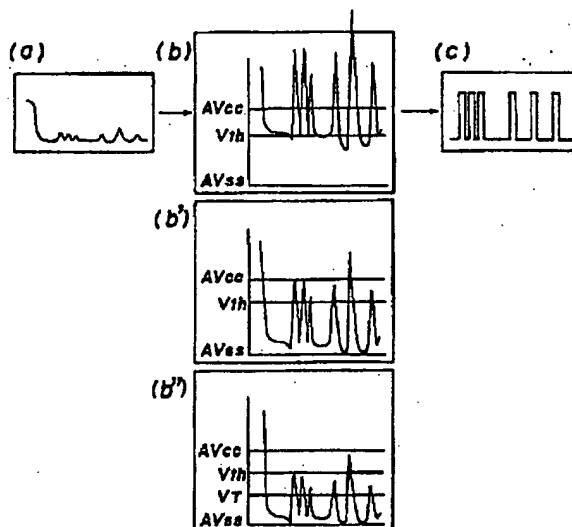
【図66】



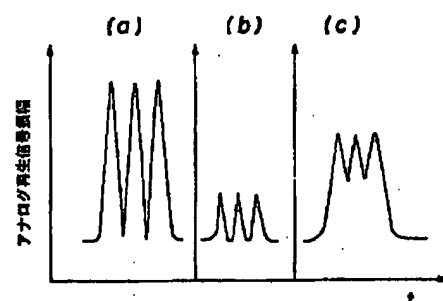
【図67】



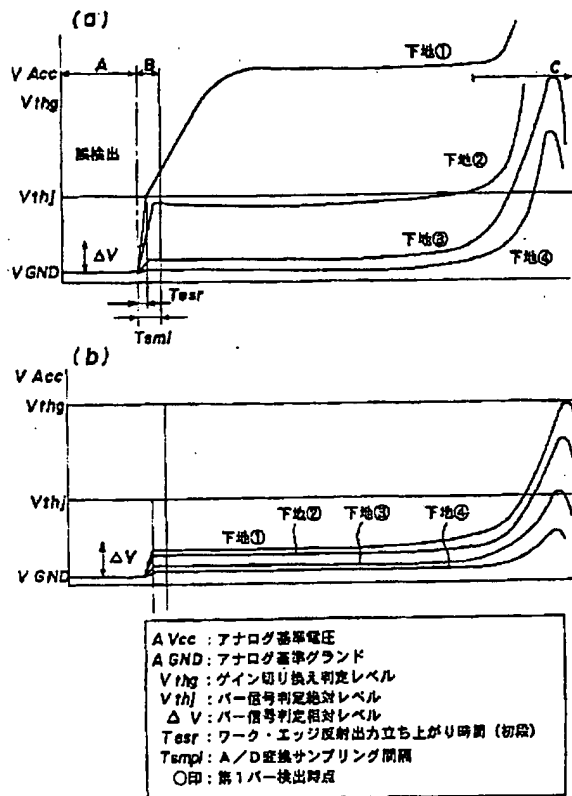
【図62】



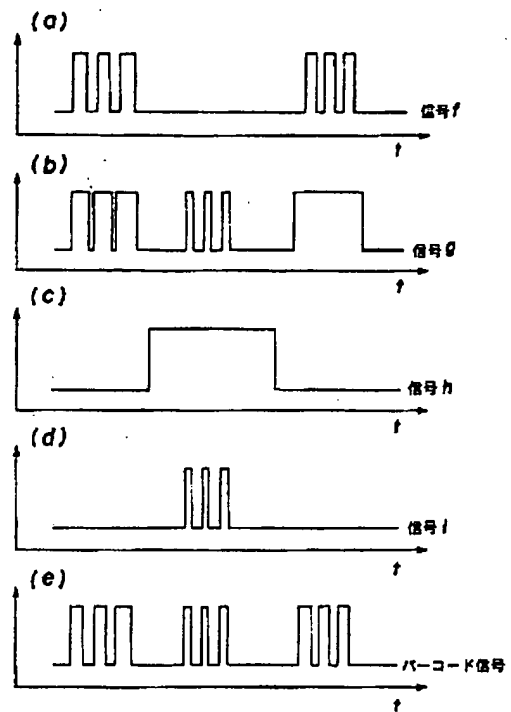
【図71】



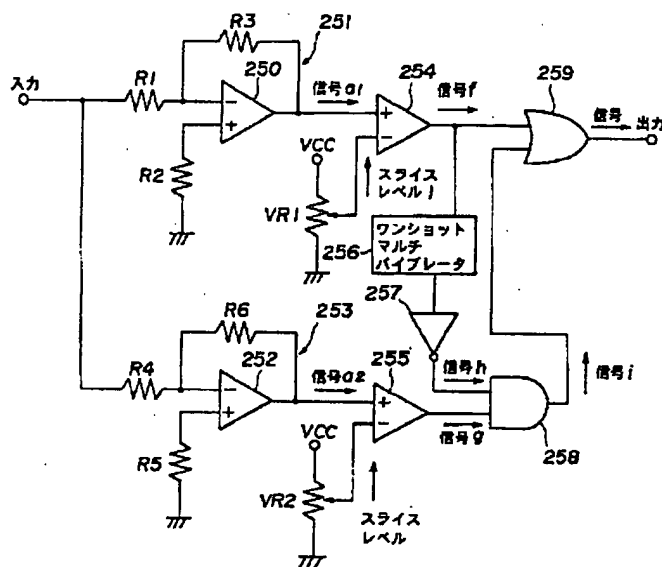
【図64】



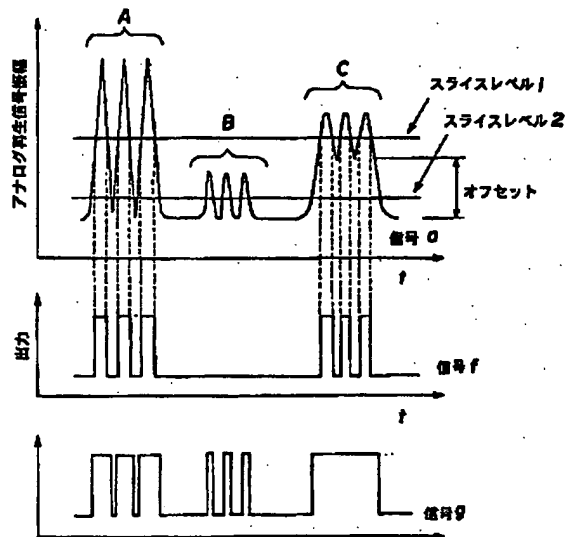
【図68】



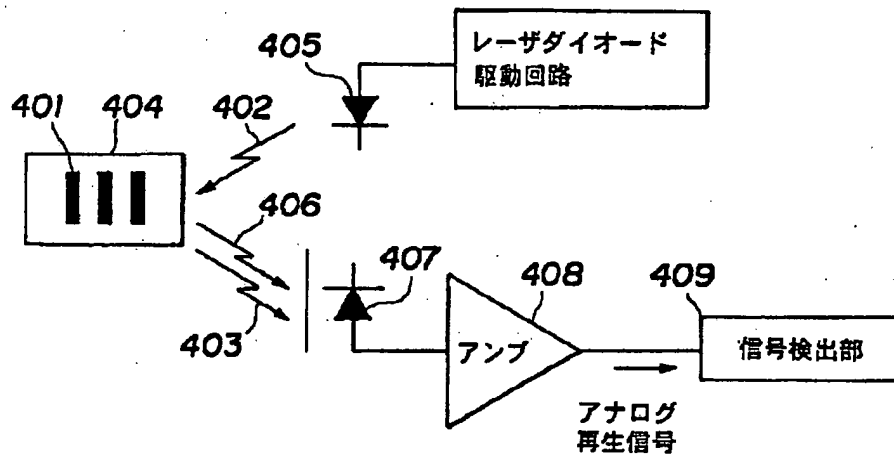
【図65】



【図69】



【図70】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 09 K 11/64

11/78

11/80

11/81

G 11 B 7/00

識別記号

CPM

CPB

CQC

CPM

CPN

CPW

庁内整理番号

9280-4H

R 9464-5D

F I

技術表示箇所

(68)

特開平8-151545

(31)優先権主張番号 特願平6-256309
(32)優先日 平6(1994)9月26日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 山田 幸憲
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(72)発明者 小寺 裕司
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内